

**Elektronenspinresonanz - Untersuchungen
an Kupferoxid auf Trägern**

Horst Lumbeck

1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553801_0027

Elektronenspinresonanz-
Untersuchungen an
Kupferoxid auf Trägern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Horst Lumbeck
aus
München
Juni 1971



1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. Voitländer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 7. 1971

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1968 bis Juni 1971 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. J. Voitländer danke ich herzlich für die Themenstellung und die ständige wohlwollende Unterstützung.

Herrn Doz. Dr. H. Knözinger und seinen Mitarbeitern danke ich für die Bereitstellung des Infrarotspektrometers und für viele fachkundige Anregungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Meiner Frau

Inhalt

	Seite
I. Einführung und Überblick	1
1. Die massiven Ausgangssubstanzen	3
2. Kupferoxid auf Trägern	5
3. Oxydation von Kupfer	9
4. Reduktion von Kupferoxid	13
II. 1. Apparatur	15
2. Substanzen und Probendarstellung	20
3. Definitionen	22
III. Meßergebnisse	25
1. Die verschiedenen ESR-Signale und ihre Linienparameter	25
2. Das Verhalten der ESR-Signale von geträgerten Proben während der Reduktion und Oxydation	31
a. Qualitativer Überblick	31
b. Reduktion	35
c. Oxydation	36
d. Unvollständige Oxydation	40
e. Sintern	45
3. Ungeträgerte Proben	48
a. Al_2O_3	48
b. CuO , Cu_2O	50
c. $\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3$ (Gemischproben)	52
4. Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen	54
a. Einführung	54
b. Reaktionen bei Zimmertemperatur	56
c. Oxydation bei hohen Temperaturen	57
d. Reduktionen bei hohen Temperaturen	60

	Seite
5. Sonstige Meßergebnisse	65
a. H_2O	65
b. Alkohole, Pyridin, Propylmercaptan	66
c. Abhängigkeit von der Kupferkonzentration	68
d. CuO/SiO_2 , CuO/MgO , CuO/TiO_2 , $CuO+TiO_2$	69
e. Messungen mit Hilfe der Infrarot- spektroskopie	70
IV. Diskussion	73
1. Korrelation zwischen den ESR-Signalen	73
2. Beziehung der Signale zu den verschiedenen Phasen der CuO/Al_2O_3 -Proben	78
3. Redoxverhalten der ESR-Zentren	81
4. Redoxeigenschaften der Cu-O-Phase	87
a. Unvollständige Oxydation bei Zimmer- temperatur	87
b. Unvollständige Oxydation bei $500^{\circ}C$	93
c. Reduktion	99
5. Sintern	100
6. Einfluß der Kupferkonzentration	107
7. Identifizierung der B/D-Zentren	109
8. Verschiedenes	115
a. H_2O	115
b. Alkohole, Pyridin, Mercaptan	117
9. Elektronenspinresonanz an chemisorbiertem Sauerstoff	119
10. Anhang	122
V. Zusammenfassung	12
Literatur	129

Abbildungen

Abb.	Seite
1	16
2	18
3	25
4	26
5	27
6	28
7	29
8	32
9	32
10	33
11	34
12	35
13	37
14	39
15	41
16	43
17	45
18	47
19	53
20	56
21	58
22	58
23	60
24	61
25	61
26	63
27	63
28	71
29	86
30	89
31	92
32	101
33	124

I. Einführung und Überblick

Die technische Bedeutung des Kupfers und seiner Oxide und das große Interesse an Oxydations- und Reduktionsvorgängen in der Cu-O-Phase haben zu einer Vielzahl verschiedenartiger Messungen an diesen Verbindungen geführt.

Die wichtigsten Aufschlüsse über die Eigenschaften des Cu-O-Systems stammen von Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität /1,2,3,4,5/, der elektrischen Leitfähigkeit /6,7,8,9,10,11/, der katalytischen Aktivität /3,12,13,14,15/, der Röntgenbeugung /3,16,17/ und der Beugung langsamer Elektronen(LEED) /18,19/.

Erst in den letzten Jahren haben Elektronenspinresonanzmessungen an geträgerten Kupferoxidproben an Bedeutung gewonnen. Mehrere Autoren fanden ein anisotropes Signal, das i.a. auf magnetisch weitgehend isolierte Cu^{2+} -Ionen zurückgeführt wurde /20,21,22,23/. Daneben konnten einige sehr breite Linien beobachtet werden, bei denen ein Zusammenhang mit den bei der Oxydation von Kupfer entstehenden Cu-Leerstellen vermutet wurde /23/. Es stellte sich heraus, daß die Intensitäten dieser Linien eng mit dem Oxydationsgrad der geträgerten Proben verknüpft sind. Deshalb wurde angenommen, daß Elektronenspinresonanzmessungen einen neuen Weg zur Beobachtung der Redoxeigenschaften dieses Systems erschließen.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein möglichst genaues Bild von den mit diesen ESR-Signalen verbundenen Zentren zu erarbeiten.

Zu diesem Zweck wurde eine Apparatur gebaut, die in situ ESR-Messungen im Temperaturbereich von -150 bis $+700^{\circ}\text{C}$ im evakuierten oder mit entsprechenden Atmosphären gefüllten Probenraum erlaubt. Zusätzlich war geplant, Untersuchungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, der Kernmagnetischen Resonanz und in situ Messungen der Mikrowellenleitfähigkeit durchzuführen. Durch den Vergleich

der auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Ergebnisse wird eine weitgehende Identifizierung der paramagnetischen Zentren und die Vertiefung der Kenntnis von den Redox- und Sintereigenschaften der Cu-O-Phase angestrebt.

Zum besseren Verständnis der in einem späteren Kapitel gebrachten Diskussion der experimentellen Ergebnisse soll zunächst ein knapp gefaßter Überblick über einige der Eigenschaften des Cu-O-Systems gegeben werden, die in engem Zusammenhang mit den eigenen Messungen stehen. Zu Beginn wird kurz auf die i.a. benutzte Trägersubstanz, das Aluminiumoxid, eingegangen.

1. Massive Ausgangssubstanzen

Aluminiumoxid kommt in mehreren Kristallmodifikationen vor. Alleine 18 verschiedene Bezeichnungen wurden in einschlägigen Arbeiten gefunden /24/. Man erhält die Modifikationen durch Erhitzen der entsprechenden Hydrate (Hydrargillit, Böhmit, Bayerit, Diaspor). Einen entscheidenden Einfluß für die sich jeweils ausbildende Kristallphase besitzen Wassergehalt und Ausgangssubstanz. Bis auf das stabile α - Al_2O_3 sind die verschiedenen Kristallformen nur in einem sehr engen Temperaturbereich beständig, wobei teilweise sogar mehrere nebeneinander existieren können.

Die durch Wasserentzug hervorgerufenen Phasenumwandlungen sind zum Teil reversibel. Oberflächenreiche, bei nicht zu hohen Temperaturen getrocknete Aluminiumoxide neigen dazu, Wasser wieder aufzunehmen. Als Trockenmittel sind sie u.U. mit P_2O_5 vergleichbar /25/. Entsprechend sind Hydroxylgruppen auch bei 800°C im Vakuum nur äußerst schwer zu entfernen /26/, so daß man sie bei normalen Reaktionsbedingungen immer berücksichtigen muß.

Die Größe der Al_2O_3 -Oberfläche/g ist hauptsächlich abhängig von der Darstellungsart und der Temperatur, bei der das Oxid getrocknet wurde. Die Werte liegen zwischen weniger als einem m^2/g bei α - Al_2O_3 und einigen Hundert m^2/g z.B. bei einem γ - Al_2O_3 /24/.

Mit Hilfe von IR-Messungen konnte PERI /26/ Aussagen über die Art der Oberflächenzentren auf dem Al_2O_3 machen und sie an Hand eines Modells, das er mit einer Monte-Carlo-Methode durchrechnete, theoretisch begründen. Danach fallen an der Oberfläche zwei Arten von Zentren besonders auf, nämlich einmal negativ geladene durch eine Anhäufung von O^{2-} -Ionen und zum anderen positive durch besonders stark exponierte Al^{3+} -Ionen. Dieses Ergebnis wird von FLOCKHART et al. /27/ mit Hilfe von ESR-Messungen an Radikalen bestätigt.

Mit der Stärke von Kristallfeldern an Chemisorptionszentren

beschäftigen sich die Untersuchungen von LUNSFORD /28/ und PRIMET et al. /29/, die mit Hilfe der Elektronenspinresonanz von adsorbiertem NO an Hand der Linienform des dem Stickoxid zugeordneten Signals die Größe der Kristallfeldaufspaltung Δ abschätzen konnten. Sie ist im Falle des Al_2O_3 besonders groß, nämlich 0.75 eV.

Reines, fehlstellenfreies Aluminiumoxid ist diamagnetisch und zeigt kein ESR-Signal. Die häufigsten paramagnetischen Verunreinigungen von kommerziellem Aluminiumoxid sind Ionen von Übergangsmetallen der Eisengruppe wie z.B. Mn, Fe, Ni, Cu und Cr /30/, die Ursache meist breiter, anisotroper Linien sein können. PETCHERSKAYA /31/ beschreibt ein solches Signal mit einem g-Faktor von 4.0 - 4.5. Eine ähnliche Linie finden auch BERGER und ROTH /30/ bei einem von der Firma HARSHAW bezogenen Al_2O_3 . Die gleichen Autoren ordnen eine schmale Linie bei $g=2.003$ und ein Triplettsignal mit dem Zentrum bei einem g-Faktor von 2.001 beweglichen Elektronen zu. Nach der Meinung von MONTAGNA /32/ et al. hängt das letztere Signal eng mit auf dem Aluminiumoxid anwesendem NO_2 zusammen.

SANCIER und INAMI /33/ führen eine breite, anisotrope Linie bei $g=2.1$ auf eine Eisenverunreinigung zurück.

KISELEV /34/ findet bei Stickstofftemperatur ein anisotropes Signal mit dem g-Faktor 2, das beim Hochheizen auf Zimmertemperatur verschwindet.

Ungeträgertes CuO läßt sich nur mit sehr geringer Oberfläche herstellen. Typische Werte liegen sowohl bei pulver- /35/ als auch bei schwammförmigen Proben /15/ bei $2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die magnetischen Eigenschaften der drei Oxydationsstufen von Kupfer sind sehr unterschiedlich. Während Kupfer bekanntlich ein sehr guter metallischer Leiter ist, zeigt stöchiometrisches Cu_2O reinen Diamagnetismus. Massives CuO ist antiferromagnetisch. Für die Größe der Néeltemperatur gibt es unterschiedliche Angaben. O'KEEFE und STONE /1/ finden ein Maximum der Suszeptibilität bei 540°K , während aus der Temperaturabhängigkeit der Spezi-

fischen Wärme und der Neutronenbeugung eine Néeltemperatur von 230°K resultiert. SELWOOD /2/ gibt einen Wert von 150°C an.

Die Halbleitereigenschaften des Kupfer(I)oxids werden durch einen nahezu immer vorhandenen Sauerstoffüberschuß und damit durch Nichtstöchiometrie geprägt. Die Leitfähigkeitsträger sind bei allen Temperaturen und, wie man erst 1963 durch Messung des Seebeckeffekts festgestellt hat /36/, auch bis zu niedrigsten O_2 -Partialdrücken ($p_{\text{O}_2} = 10^{-6}$) Defektelektroden, die mit Kationenfehlstellen verbunden sind.

Ebenso wie beim Aluminiumoxid zeigen auch die Kupfer- und CuO -Oberflächen eine große Heterogenität bezüglich der aktiven Zentren. Dieses ist das Ergebnis einer Untersuchung des katalytischen Zerfalls von H_2O_2 an Kupfer und CuO von BLIZNAKOV et al. /12/. Die Autoren finden in beiden Fällen eine Vielzahl von aktiven Zentren mit verschiedenen Aktivierungsenergien, deren Häufigkeitsmaximum bei 6.5 kcal/Mol liegt. Die Ähnlichkeit der Verteilungskurven für Cu und CuO wird darauf zurückgeführt, daß die aktiven Zentren auch im Fall des Kupfermetalls durch eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche gebildet werden.

2. Kupferoxid auf Trägern

Der wichtigste Grund für das Aufbringen eines Katalysators auf einen Träger ist i.a. die erhebliche Vergrößerung der aktiven Oberfläche der geträgerten Substanz relativ zu ihrem Volumen. Obwohl inzwischen Verfahren bekannt sind, die eine gezielte Bestimmung der Oberfläche von geträgertem Kupfer erlauben /37/, wurde noch keine Untersuchung des Zusammenhangs von Cu -Oberfläche und Cu -Konzentration durchgeführt. Die wesentlichsten Kenntnisse über die Eigenschaften von geträgertem Kupferoxid stammen aus magnetischen Messungen.

SELWOOD et al. /3/ finden gleichzeitig mit der Verringerung des Kupfergehalts einen kontinuierlichen Anstieg der

Suszeptibilität. Bei ca. 12 Gew.% Kupfer verschwinden die Kupfer-Röntgenlinien, wahrscheinlich ein Anzeichen dafür, daß keine Gruppierung der CuO-Moleküle in äquivalente Elementarzellen mehr möglich ist. Bei ungefähr der gleichen Konzentration liegt das Maximum des Suszeptibilitätsanstiegs und der Umwandlungspunkt der Probenfarbe von überwiegend schwarz zu türkis. Bei einer weiteren Abnahme des Kupfergehalts gehorcht die Suszeptibilität dem Curie-Weiss-Gesetz.

Geht man zu Kupferkonzentrationen von weniger als 4% über, so mündet die sog. Suszeptibilitätsisotherme in ein Plateau, das scheinbar vollständige magnetische Verdünnung anzeigt. Für dieses Plateau berechnet man ein magnetisches Moment von $1.7 \mu_B / \text{Cu}^{2+}\text{-Ion}$ /38/, was sehr genau dem Wert für einen freien Spin entspricht.

Trotzdem kann das Kupfer noch nicht als atomar dispers betrachtet werden, da der Paramagnetismus durch Reduktion vollständig verschwindet, obwohl freie Cu^0 -Atome paramagnetisch sind. Aus diesem Ergebnis wird gefolgert, daß nur maximal 10% des Kupfers isoliert auf der Oberfläche vorliegen können. Dies setzt voraus, daß Kupferoxid außerordentlich stark dazu tendiert, zusammenhängende Aggregate, die sog. Mikrokristalle zu bilden.

Ein Beweis für die Heterogenität der CuO-Phasen an der Aluminiumoxidoberfläche ist den Ergebnissen von ESR-Messungen zu entnehmen. MATSUNAGA /20/ untersuchte als erster die Spindichte eines den Cu^{2+} -Ionen zugeordneten Signals in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration. Die relative Intensität dieser ESR-Linie wächst mit steigender Kupferverdünnung auf dem Al_2O_3 immer steiler an. Anders als bei den Suszeptibilitätsmessungen konnte auch bis zu kleinsten Kupferkonzentrationen kein Einschwenken in ein Intensitätsplateau festgestellt werden. Der Autor deutete das Ergebnis in der Weise, daß das Kupferoxid in mehreren Phasen auf der Al_2O_3 -Oberfläche existiert. Bei den CuO-Molekülen, die zur Suszeptibilität beitragen, unterscheidet

er zwei Phasen. Nur eine von ihnen ist mit dem ESR-Signal verbunden.

Während nach MATSUNAGA die letztere Phase aus isolierten Kupferionen besteht, gehen BERGER und ROTH /21/ von der Vorstellung einer gleichsam zweidimensional geordneten Domänenstruktur der direkt mit dem Al_2O_3 -Untergrund verbundenen Cu^{2+} -Ionen aus. Das Fehlen des Paramagnetismus im reduzierten Zustand der Probe wird mit einem Zusammenrücken der Kupferatome und einer daraus resultierenden Wechselwirkung untereinander begründet.

EROFEEV et al. /22/ stellten bei der Untersuchung von Kupferoxid auf verschiedenen Trägern fest, daß sich die relative katalytische Aktivität der Proben bei der Dehydrierung von Cyclohexan, bezogen auf den Gesamtkupfergehalt, in gleicher Weise mit der Kupferkonzentration ändert wie die relative Intensität der ESR-Signale. Sie folgern daraus, daß die katalytische Aktivität speziell mit den durch die Elektronenspinresonanz erfaßten paramagnetischen Zentren verbunden ist.

Auch SELWOOD und DALLAS /3/ beobachteten ein Ansteigen der katalytischen Aktivität mit der Verringerung der Kupferkonzentration bei der Dehydrierung von Isopropanol. Im Gegensatz dazu berichten MOOI und SELWOOD /14/ von einem Maximum der relativen Aktivität gegenüber der Kohlenmonoxidoxydation bei ungefähr 7 Gew.% Kupfer.

Erhebliche Veränderungen der Struktur der massiven Kupferphase auf dem Aluminiumoxid können durch Reduktionen mit Wasserstoff verursacht werden. Sie rufen durch Explosionen von eingeschlossenem, durch die Reduktion entstandennem Wasser eine Aufräuhung und Vergrößerung der Kupferoberfläche hervor /9/ und besitzen einen beträchtlichen Einfluß auf die Aktivität des anschließend wieder oxydierten Katalysators /15/.

Während Verringerung der Kupferkonzentration und Reduktionen mit Wasserstoff die relative Kupferoberfläche vergrößern, besitzen Sintervorgänge eine entgegengesetzte Wirkung. Man kann sie in drei Gruppen einteilen, nämlich

das Sintern der beiden massiven Oxide und die diffusionsbedingte Bildung von Mischphasen. Beim reinen Aluminiumoxid beginnt das Sintern der Mikroporen ($<100\text{\AA}$) /39/ sehr langsam bei $500-600^{\circ}\text{C}$, hingegen das der Makroporen ($>100\text{\AA}$) erst bei wesentlich höheren Temperaturen. Verunreinigungen haben einen großen Einfluß auf die Sinter-eigenschaften von Al_2O_3 /40/. Kupferionen fördern das Sintern. Auch die Atmosphäre im Probenraum kann Bedeutung für das Sintern haben. KUCZINSKI /41/ beobachtete eine Zunahme der Sintergeschwindigkeit von Al_2O_3 in einer Sauerstoffatmosphäre. Als Grund hierfür sah er die durch Sauerstoffadsorption erhöhte Fehlstellenkonzentration in der Oberflächenschicht an.

Bei massivem Kupferoxid konnten schon bei 200°C deutlich Sintervorgänge festgestellt werden /1/.

Eine merkliche Reaktion zwischen den beiden Oxiden tritt nach STONE und TILLEY /42/ erst bei sehr hohen Temperaturen ein. Die Autoren fanden nach 65-stündigem Erhitzen auf 900°C erst einen Kupferumsatz zum Spinell von 2.6%. Bei der Interpretation ihrer Meßergebnisse gelangen SELWOOD und DALLAS /3/ zu der Folgerung, daß auch schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ein merklicher Anteil der Cu^{2+} -Ionen eine Verbindung mit dem Aluminiumoxid eingeht oder sich in diesem löst. Sie konnten zwar weder nach 16-stündigem Erhitzen auf 400°C noch nach 100-stündiger Reduktion bei 550°C Sintereffekte feststellen, wohl aber im zweiten Fall eine deutliche Suszeptibilitäts-erhöhung nach der Reoxydation.

Noch weitaus stärkere Effekte beobachteten NOZAKI et al. /43/ nach nur zweistündigem Sintern bei 500°C . Anschliessendes Kochen der reduzierten Proben in verdünnter Salpetersäure ließ nur ca. 50% des Kupfers wieder in Lösung gehen, woraus die Autoren schließen, daß der andere Teil mit dem Al_2O_3 einen Spinell gebildet hat.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen WOLBERG und ROTH /44/ bei der Bestimmung der Röntgen-K-Absorptionskante von Kupfer auf $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Sie stellten fest, daß bei

Proben mit einer im Vergleich zur Trägeroberfläche geringen Kupferoxidkonzentration das Kupfer nach Tempern bei nur 300°C überwiegend in einer oberflächlichen CuAl_2O_4 -Phase vorliegt. Bei der Interpretation ihrer Messungen kommen sie zu dem Ergebnis, daß auf der Aluminiumoxidoberfläche drei verschiedene Kupferoxidphasen nebeneinander existieren können, nämlich magnetisch isolierte Kupferionen, CuAl_2O_4 und CuO-Mikrokristalle.

3. Oxydation von Kupfer

ERTL /18/ untersuchte einige Oberflächenreaktionen an verschiedenen Kupfereinkristallflächen mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen (LEED). Dabei stellte sich heraus, daß die einzelnen Kristallflächen ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber Sauerstoff zeigen.

Die (110)-Fläche läßt schon bei einer geringen Sauerstoffzugabe bei Zimmertemperatur eine Überstruktur sichtbar werden, die einer Umorientierung der oberflächlichen Kupferatome zugeschrieben wird. Tempern bei 150-350°C im Ultrahochvakuum läßt diesen Effekt noch wesentlich deutlicher werden. Bei 500°C verschwinden die Zusatzreflexe, wahrscheinlich auf Grund einer Diffusion des Sauerstoffs in das Kristallinnere.

Bei höheren Sauerstoffdrücken und Temperaturen (> 250°C) findet eine Umwandlung in eine andere Struktur statt, deren Bildung offensichtlich eine Aktivierungsenergie benötigt.

Wasserstoffzugabe führt erstaunlicherweise bis 400°C zu keiner Reduktion, was als Hinweis auf die sehr hohe Adsorptionsenergie des Sauerstoffs auf dieser Fläche verstanden wird.

Im Vergleich dazu sind die (100)- und (111)-Flächen relativ inert gegenüber molekularem Sauerstoff. Durch Tempern bei 350°C erhält man bei der (111)-Fläche sogar eine merkliche Desorption.

Interessant im Zusammenhang mit der hier vorgelegten Arbeit ist noch die Tatsache, daß Wassermoleküle ungeordnet auf regulären Gitterplätzen adsorbiert werden und keine Umorientierung des Gitters bewirken. Die monomolekulare Wasserhaut ist ziemlich fest an die Oberfläche gebunden und desorbiert erst bei 350°C /19/. Die Oxydation des Kupfers zum Oxid konnte mit Hilfe der LEED-Messungen nicht untersucht werden.

DÜNWALD und WAGNER /45/ gingen bereits 1933 davon aus, daß der oberflächliche Sauerstoffüberschuß der Cu-O-Phase mit der Bildung von Cu^+ -Leerstellen verbunden ist. Jede Leerstelle wird zum Ladungsausgleich von einem positiven Defektelektron begleitet.

Diese Vorstellung wurde bis heute i.a. bestätigt und konnte teilweise noch erheblich präzisiert werden. Durch Leitfähigkeitsmessungen im Bereich zwischen 10 und 10^{-2} Torr Sauerstoff wurden bei 750°C Aktivierungsenergien zwischen 0.61 und 0.65 eV bestimmt /6,7,8/. TOTH et al. /7/ vermuten, daß diese Aktivierungsenergie eine Kombination zweier Prozesse widerspiegelt, nämlich daß ca. 0.3 eV zur Ionisation einer V_{Cu} und der Rest zur Bildung dieser Fehlstelle benötigt werden.

O'KEEFE und MOORE /8/ messen einen Wert von 0.295 eV für die Ablösung von Defektelektronen von den Traps. Die Autoren sind der Meinung, daß diese Löcher frei von den Cu^+ -Leerstellen selbst sind und an eines oder mehrere der den Fehlstellen benachbarten Ionen gebunden sind. Sie weisen dabei auf die Ähnlichkeit mit den V-Zentren der Alkali-Halogenide hin. Hinsichtlich der Konzentration der Fehlstellen berechnen sie bei 1150°C und einem Druck von 1 mm O_2 eine Leerstelle pro 100 und bei 350°C eine pro $3 \cdot 10^7$ Kupferionen im Gleichgewicht mit dem O_2 -Druck. Wesentlich höhere Fehlstellenkonzentrationen - eine Fehlstelle/Elementarzelle - fordern WIEDER et al. /16/ während der Oxydation bei tiefen Temperaturen. Sie untersuchten auf Glasträger aufgedampfte Kupferschichten mit Hilfe von gravimetrischen Messungen, Bestimmungen der optischen

Transmission und der Röntgenspektren. Beschreibt man den Oxydationsgrad der Kupferschicht mit CuO_x ($0 \leq x \leq 1$), so erhält man für $x=0.67$ einige interessante Meßergebnisse. Von den Autoren wurde nämlich festgestellt, daß erst für x -Werte größer als 0.67 CuO-Linien in den Röntgen- und Transmissionsspektren auftauchen. Sie nehmen daher an, daß für $x < 0.67$ noch kein kristallines CuO existiert, sondern sich eine sehr hohe Fehlstellenkonzentration bildet. Für $x=0.67$ berechnen sie unter der Voraussetzung eines noch bestehenden Cu_2O -Gitters eine Leerstelle/Elementarzelle. Messungen der magnetischen Suszeptibilität in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad /4/ ergaben bei $x=0.67$ ein spitzes Maximum, dessen Wert deutlich höher als bei $x=1$, also stöchiometrischem Kupferoxid(CuO), war.

Zu ähnlichen Ergebnissen kommen O'KEEFE und STONE /5/. Sie finden bei der Oxydation eines Kupferschwammes bis $x=0.5$ noch diamagnetisches Verhalten und schließen daraus, daß sich CuO erst später bildet. Auf SiO_2 geträgerte Proben (mit 39.5% Cu) zeigten schon bei viel kleineren x -Werten Paramagnetismus. Eine Probe mit 1.5 Gew.% Kupfer verhielt sich auch bei $x=1$ rein paramagnetisch, während man bei 4.8% noch antiferromagnetische Anteile feststellte. Aus ihren Meßergebnissen folgern sie ein Modell für die Oxydation von Kupfer zu CuO bei tiefen Temperaturen. Danach entstehen zu Beginn der Oxydation durch den Sauerstoffüberschuß an der Oberfläche Cu-Leerstellen, die nach innen wandern und durch das noch nicht oxydierte Kupfer wieder aufgefüllt werden. Auf diese Weise kommt ein Fehlstellengradient von der Oberfläche zum Innern zustande. Beim Fortschreiten der Oxydation erhält man Cu_2O , das allerdings nicht stöchiometrisch ist. CuO bildet sich in Keimen erst jenseits von $x=0.5$ bei einer kritischen Fehlstellenkonzentration. Mit diesem Modell erklären die Autoren die bei $x > 0.5$ für CuO zu große Suszeptibilität. Sie lassen offen, ob der zusätzliche Paramagnetismus von Löchern herrührt, die an Kupferionen lokalisiert sind, oder die, wie bei V-Zentren, an die Leerstelle

selbst gebunden sind.

Kinetische Untersuchungen der Oxydation einer dünnen, auf massivem Kupfer aufgewachsenen Cu_2O -Schicht wurden von JENNINGS und STONE /46/ ausgeführt. Die Autoren unterscheiden zwischen zwei Adsorptionphasen, die beide Aktivierungsenergien erfordern. Zunächst erfolgt die sog. Prämonoschichtadsorption mit einer konstanten Aktivierungsenergie. Anschließend wird die Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme durch einen anderen Vorgang bestimmt, nämlich die Diffusion von Kationen an die Oberfläche (bzw. von Kupferleerstellen in das Innere). In dieser Phase folgt die O_2 -Adsorption einem logarithmischen Zeitgesetz, was die Autoren darauf zurückführen, daß die Aktivierungsenergie wegen der Ausbildung einer Raumladungsschicht proportional zur chemisorbierten Sauerstoffmenge zunimmt. Ähnlich wie bei CZANDERNA /4,16/ und O'KEEFE /5/ wird auch in dieser Arbeit darauf hingewiesen, daß eine Sättigungskonzentration der Fehlstellen existiert.

Bei einer gegebenen Temperatur steigt die Produktion von Fehlstellen mit wachsendem Sauerstoffdruck, während die Diffusionsgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Dicke der Oxidschicht bestimmt ist. So begünstigt ein niedriger O_2 -Druck bei dünnen Oxidschichten die Oxydation zu Cu_2O , und erst nach deren Abschluß entsteht CuO . Bei höheren O_2 -Drucken bildet sich CuO bereits früher. In diesem Fall ist es jedoch zunächst auf die Oberfläche beschränkt, da dort die Fehlstellenkonzentration am größten ist /5/. Das Entstehen einer solchen Oxidschicht auf einem massiven Kupferuntergrund läßt sich an der Regenerationsfähigkeit der Oberfläche gegenüber der Sauerstoffaufnahme durch mehrstündiges Tempern im Vakuum bei ca. 200°C erkennen /5,36/

3. Reduktion von Kupferoxid

Bei der Reduktion von CuO mit Wasserstoff entsteht nach GARNER, GRAY und STONE /9/ sofort eine begrenzte Anzahl von Kupferkeimen auf der CuO-Oberfläche. Die Keimbildung fällt in den Bereich der Induktionsperiode, die auch von mehreren anderen Autoren beobachtet wurde.

Von der gleichen Vorstellung gehen auch VOGÉ und ATKINS /47/ aus. Danach findet die Reaktion an der Grenzschicht zwischen Kupferinseln und dem sie umgebenden CuO statt. Die Inseln gehen aus Keimen hervor, die sich mehr oder weniger zufällig an Zentren bilden, die wahrscheinlich mit Gitterfehlern verbunden sind. Es wird angenommen, daß der Wasserstoff auf dem Kupfer chemisorbiert und durch diese Phase zur Grenzfläche hindurchdiffundiert. Die Chemisorption von H_2 auf Kupfermetall bei erhöhten Temperaturen konnte von KWAN /48/ nachgewiesen werden.

Gegen Ende einer Reduktion bei $300^{\circ}C$ entstehen dann durch Sintern größere Kupferkristalle. Nach vollständiger Reduktion bleibt schließlich eine festhaftende, aber porige Kupferschicht zurück, die erst nach längerem Tempern bei höherer Temperatur ausheilt und eine kompakte Deckschicht ergibt /9/.

Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Reduktionsgeschwindigkeiten an verschiedenen CuO-Systemen fanden VOGÉ und ATKINS /47/ keinen Hinweis für die zwischenzeitliche Bildung von Cu_2O . Bei einer Probe mit 2% Kupfer auf einem oberflächenreichen Al_2O_3 ($200\ m^2/g$) wurde anfänglich eine hohe Reduktionsgeschwindigkeit beobachtet, die dann schnell abnahm. Erst bei $200^{\circ}C$ (vorher $127^{\circ}C$) gelang eine vollständige Reduktion. Aus diesem im Vergleich zu anderen Proben stark abweichenden Verhalten und der Tatsache, daß ungefähr 28% des Kupferoxids schneller reduziert werden als der Rest, schlossen die Autoren auf eine geringe Einheitlichkeit des oberflächlichen CuO und vermuten eine chemische Verbindung mit dem Träger.

Einen Nachweis für die direkte Reduktion von Kupferoxid zu Kupfer erbrachten WIEDER und CZANDERNA /49/ bei der Untersuchung optischer Transmissionsspektren. Während der Reduktion mit H_2 traten keine Cu_2O -Banden auf.

Zu demselben Ergebnis kommen PIERRON et al. /17/ bei einer Untersuchung der Röntgenbeugung an geträgertem CuO .

Im Gegensatz zur Reduktion mit H_2 existiert nach GARNER /9/ bei Kohlenmonoxid keine Induktionsperiode. Es bildete sich an der Oberfläche sofort eine große Anzahl von Kupferkeimen, die bald zu einer zusammenhängenden Kupferschicht zusammenwuchsen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war bei der ersten Reduktion mit CO ähnlich der mit H_2 . Eine sofort darauf folgende zweite Reduktion mit CO verlief dagegen wesentlich langsamer und kam schnell zum Erliegen. Nach den Autoren führte die Behandlung mit Kohlenmonoxid zu einer starken katalytischen Desaktivierung der Oberfläche, die erst durch Reduktion mit H_2 rückgängig gemacht werden konnte.

II. 1. Apparatur

Für die ESR-Experimente der hier vorgelegten Arbeit wurde im Prinzip eine ähnliche Meßanordnung benutzt, wie sie in /23/ bereits beschrieben wurde. Mit ihrer Hilfe konnten schon damals in situ ESR-Messungen während der Durchführung von Redoxzyklen bei verschiedenen Temperaturen gemacht werden. Es war jedoch festgestellt worden, daß die jeweiligen Reaktionsbedingungen in nicht ausreichendem Maße kontrolliert werden konnten, um reproduzierbare Ergebnisse während verschiedener Redoxzyklen zu erhalten.

Die entscheidende Verbesserung gegenüber der alten Apparatur besteht in der Möglichkeit, den Probenraum mit einem Vakuumsystem verbinden und damit bis auf 10^{-4} Torr evakuieren zu können. Mit Hilfe eines servogesteuerten Nadelventils gelingt eine recht genaue Einstellung der Reaktionsgasdrucke auf einen beliebigen Wert zwischen 10^{-4} und 760 Torr.

Auch die Probertemperatur konnte in weiteren Grenzen verändert werden. Der Bereich erstreckte sich von -150 bis $+700^{\circ}\text{C}$.

Damit ist es zum erstenmal möglich, heterogene Gasreaktionen an polykristallinen Substanzen mit Hilfe von in situ ESR-Messungen bei praktisch allen interessanten Reaktionsbedingungen durchzuführen.

Um dieses zu erreichen, mußte allerdings eine zum großen Teil neue Apparatur gebaut werden, deren zum Verständnis wichtigsten Teile in den Abbildungen 1 und 2 skizziert werden. Abb. 1 ist eine Schnittzeichnung des Probensystems, dessen mittlerer Teil sich in dem Mikrowellenhohlraumresonator befindet und von den Mikrowellen erfaßt wird. Es besteht zunächst aus einem heizbaren Innenrohr, das über einer Quarzfritte die Probe aufnimmt und an das Vakuumsystem angeschlossen ist. Dieses Probenrohr wird zur

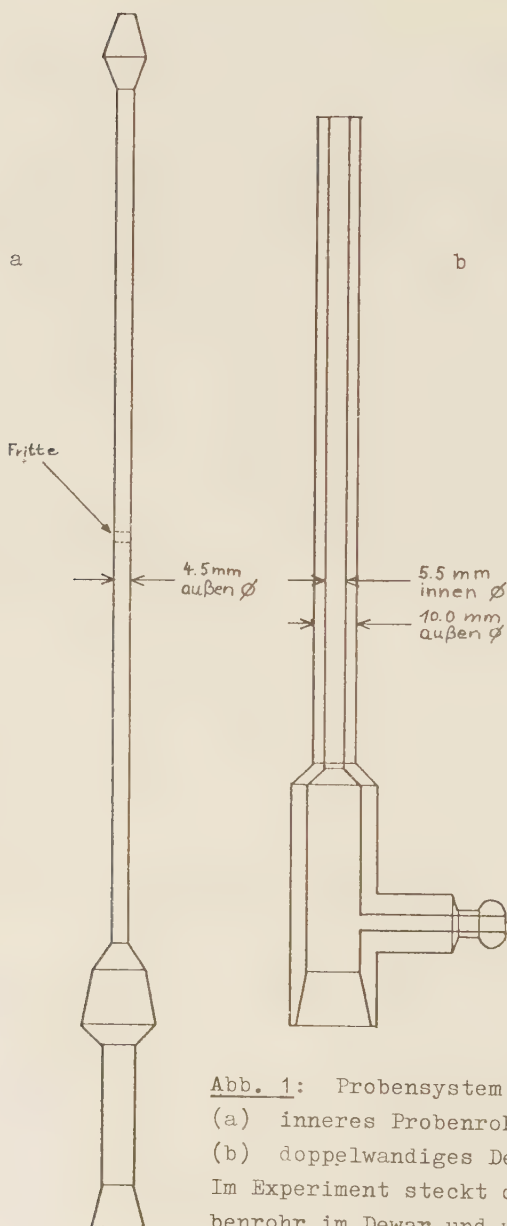


Abb. 1: Probensystem

(a) inneres Probenrohr

(b) doppelwandiges Dewar

Im Experiment steckt das Probenrohr im Dewar und wird in diesem durch eine Schliffverbindung festgehalten.

thermischen Isolierung des Hohlraumresonators von einem doppelwandigen Dewarrohr umgeben. Zur Heizung wurden - ähnlich dem Verfahren von SINGER /50/ - zwei schmale, ca. zwei mm breite Platinstreifen auf gegenüberliegenden Seiten auf die Außenwand des Probenrohrs aufgetragen und unterhalb der eingezeichneten Fritte miteinander verbunden. Zwischen den beiden anderen Enden, die in der Zeichnung oben aus dem Dewar herausragen, wird eine stabilisierte Gleichspannung angelegt. Zur Zuführung der Spannung dienen mechanisch auf die Platinstreifen aufgepreßte Messingkontakte. Durch eine Verbreiterung der Pt-Streifen von ca. 50 mm oberhalb der Fritte ab konnte eine Erhitzung der Messingkontakte verhindert werden.

Der Außendurchmesser des Dewars ist den Öffnungen des Hohlraumresonators der Fa. VARIAN angepaßt. Der Kegelschliff am unteren Ende wurde dazu benutzt, den entsprechenden Kernschliff des inneren Probenrohrs aufzunehmen, um diesem wenigstens an einer Seite einen festen Halt zu geben. Der Kugelschliff an dem seitlichen Arm des Dewars erlaubt die Benutzung des kommerziellen "Variable Temperature Accessory" der Fa. VARIAN zur Herstellung von tiefen Temperaturen bis zu ca. -150°C . Hierzu wird eine Metallspirale mit dem Kugelschliff verbunden und in ein großes Dewar mit flüssigem Stickstoff getaucht. Durch die Spirale geblasener, gasförmiger Stickstoff kühlt sich sehr stark ab. Anschließend strömt er innerhalb des Dewars am Probenrohr entlang und bringt es auf die gewünschte Temperatur. Die Einstellung der Temperatur gelingt über die Regelung der Strömungsgeschwindigkeit.

Probenrohr und Dewar sind aus Quarzglas. Die Temperatur wurde nur indirekt über eine Eichung der an die Pt-Streifen angelegten Spannung bestimmt. Der Temperaturunterschied innerhalb des

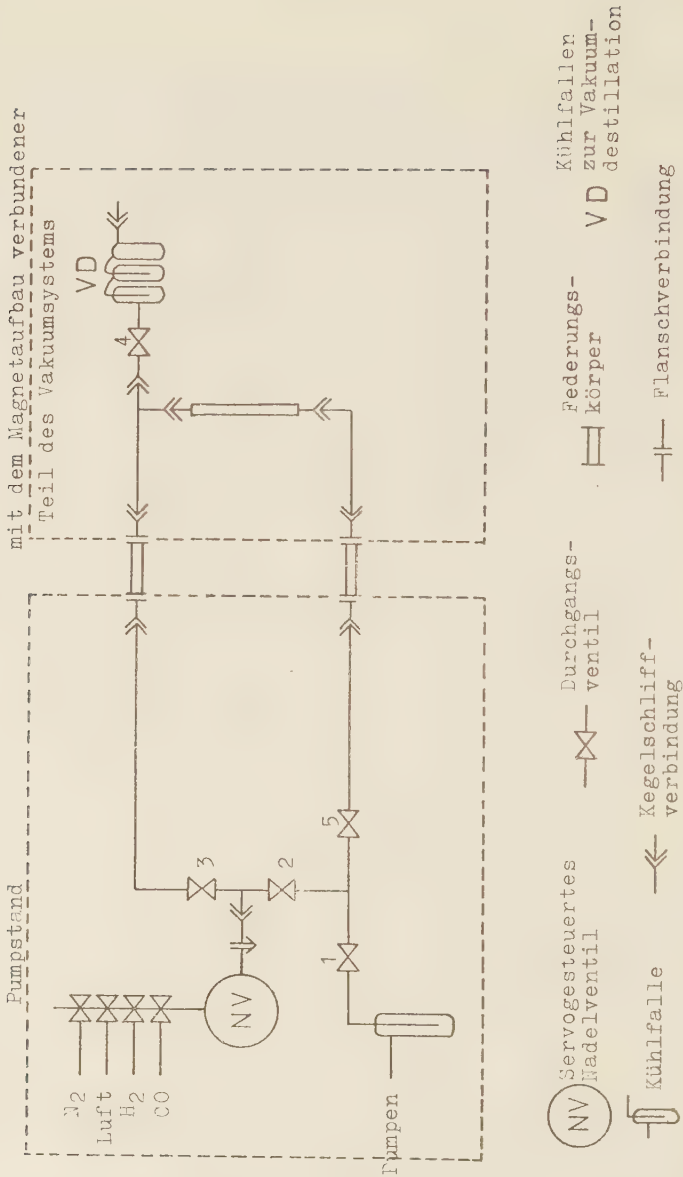


Abb. 2: Vakuumsystem

Teils des Probenrohrs, der in den Resonanzhohlraum ragt, beträgt maximal 30°C . Der Hohlraumresonator wird durch einen gut angepassten, doppelwandigen Kupfermantel mit fließendem Wasser gekühlt. Die Kühlung reicht aus, um auch bei einer Erwärmung des Probenraums auf 700°C die inneren Metallteile des Hohlraumresonators auf einer Temperatur unterhalb von 30°C zu halten. Dieses wurde durch einen mit den inneren Metallwänden des Resonanzhohlraums in gutem thermischem Kontakt stehenden NTC-Widerstand gemessen. Das Dewar wird straff in eine Aluminiumfassung gepreßt, die ihrerseits fest mit der Unterseite des Hohlraumresonators verschraubt ist.

Abb. 2 zeigt, wie der Probenraum in das Vakuumsystem eingegliedert ist.

Wie durch gestrichelte Linien angedeutet, können zwei Teile unterschieden werden, von denen der eine fest auf einen beweglichen Pumpenstand montiert und der Rest direkt mit dem Magnetaufbau verschraubt ist. Die Verbindung beider Einheiten wird durch metallische Federungsstücke gebildet, die eine geringe Beweglichkeit zwischen dem Pumpenstand und dem erweiterten Probensystem erlauben und vor allem auch den Probenraum gegen die durch die Vorpumpe erzeugten Erschütterungen abschirmen.

Neben den Pumpen ist das mit einem Vakuummeßgerät verbundene servogesteuerte Nadelventil der Firma BALZER ein wichtiger Bestandteil des Vakuumsystems. Mit seiner Hilfe kann der Druck der Reaktionsgase auf einen beliebigen Wert zwischen 10^{-5} und einem Torr automatisch geregelt werden. Noch höhere Drücke werden durch manuelles Öffnen des Nadelventils eingestellt.

Das eigentliche Vakuumsystem wird durch eine Kühlfalle, die mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, von den Pumpen getrennt.

Die Durchführung eines Redoxzyklus beginnt i.a. mit dem Evakuieren des Probenraums. Dann wird die Probe auf die Reaktionstemperatur gebracht. Abhängig davon, ob das Gas während der Reaktion fortlaufend durch die Probe strömen oder im gesamten Probenraum ein konstanter Reaktionsgasdruck herrschen soll, werden anschließend entweder nur Ventil 2 oder die Ventile 2 und 5 geschlossen. Nach Einstellung des Drucksollwertes wird die Nadelventilsteuerung in Betrieb gesetzt, die das Nadelventil in geeigneten Abständen öffnet, um am Ort des Vakuummeßgerätes auf den gewünschten Druck zu regeln. Durch Evakuieren des Probenraums kann die Nachlieferung der Reaktionsgase kurzfristig unterbrochen werden.

Um Flüssigkeiten wie Wasser und Alkohol mit den Proben reagieren lassen zu können, wurde deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur ausgenutzt. Sie wurden zunächst in VD durch mehrfache Destillation im Vakuum entgast und durch Ventil 4 wieder vom Vakuum abgetrennt. Nachdem auch der Probenraum durch die Ventile 3 und 5 von den Pumpen abgetrennt worden ist(bzw. nur durch Ventil 3), wird das Ventil 4 wieder geöffnet. Dadurch stellt sich auf der einen Seite der Probe der Dampfdruck der Flüssigkeit bei Zimmertemperatur ein.

Bis auf die Federungsstücke und die Schliff-Flansch-Übergangsstücke besteht das gesamte Vakuumsystem aus Glas. Es wurden eine zweistufige Drehschieberpumpe und eine dreistufige Öldiffusionspumpe benutzt.

Da das Probenrohr sich im Hohlraumresonator an einer nur sehr schwer zugänglichen Stelle zwischen den Polschuhen und dem Joch des zur Erzeugung des H_0 -Feldes benötigten Magneten befindet, bestand das Hauptproblem im Zusammenbauen der Glasapparatur nach dem Probenwechsel. Um dies mit einiger Sicherheit ohne Zerstörung des dünnen Quarzprobenröhrchens durchführen zu können, mußte ein kompliziertes System von leicht justierbaren Befestigungen gebaut werden. Beispielsweise wurden die Metallschliff-

Flansch-Übergangsstücke an stabile Platten geschraubt, die in drei Richtungen verschoben und zusätzlich um zwei Achsen gedreht werden konnten.

Weiterhin konnte das Umbaurisiko dadurch vermindert werden, daß bei Probenwechsel das Probenrohr gar nicht ausgebaut wurde. Die pulverförmigen Proben konnten i.a. mit einem dünnen PVC-Schlauch, der mit einer Vakuumpumpe verbunden war, wie mit einem Staubsauger aus dem inneren Rohr herausgesogen werden.

Die ESR-Messungen wurden mit einem X-Band Spektrometer der Fa. VARIAN mit 100 kHz Modulation und einem 6"- Magneten ausgeführt. Der Mikrowellenresonanzhohlraum bestand aus einer "Dual Sample Cavity", V-4532, die sich aus zwei normalen Rechteckresonatoren mit TE_{102} -Moden zusammen setzt. In dem einen wurde das auf S.17 beschriebene Probensystem fest eingebaut, während der andere für Messungen frei war, bei denen keine Redoxzyklen durchgeführt werden mußten. In dem ersten Hohlraumresonator war zusätzlich der justierbare Rubinankristall installiert, dessen Konstruktion und Verwendung in /23/ ausführlich beschrieben wird.

2. Substanzen und Probendarstellung

Es wurden zwei verschiedene Aluminiumoxide verwendet. Bei dem einen handelt es sich um das bereits in /23/ benutzte $P110C1/6$ von der Fa. DEGUSSA, die auch das Titandioxid mit der Bezeichnung P25 und die Kieselsäure bereitstellte. Das zweite wurde als γ - Al_2O_3 , wasserfrei, mit dem Reinheitsgrad p.a. und einer Oberfläche von ca. $100 \text{ m}^2/\text{g}$ von der Fa. MERCK geliefert. Von derselben Firma stammten das zur Herstellung der geträgerten Proben benötigte $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, das für die Gemischproben verwandte CuO-Pulver und das MgO. Diese Substanzen besaßen ebenfalls den Reinheitsgrad p.a. . Dieses gilt auch für die organischen Flüssigkeiten wie

die Alkohole (Fa.MERCK), Pyridin (Fa.MERCK) und Propylmercaptan (Fa.SCHUCHARDT), die zusätzlich vor der Benutzung dreimal bei 10^{-5} Torr im Vakuumsystem selbst überdestilliert wurden. Für die Reduktionen standen nachgereinigter Wasserstoff und Kohlenmonoxid aus kommerziellen Druckflaschen und für die Oxydation besonders gereinigter Sauerstoff und Luft zur Verfügung.

Die Darstellung der geträgerten Proben entsprach derjenigen in /23/. Die Gemischproben wurden durch intensives Mischen der beiden Pulver mit dem Mörser hergestellt.

3. Definitionen

zunächst werden noch einige der im anschließenden Teil der Arbeit häufig benutzten Begriffe erläutert.

Redoxzyklus: Darunter wird eine Reduktion - wenn nicht besonders erwähnt - mit Wasserstoff und eine anschließende Oxydation mit Luft verstanden. Wenn keine Temperatur explizit angegeben ist, dann handelt es sich um eine Reaktionstemperatur von 500°C .

A,B,C,D: Wo durch den jeweiligen Zusammenhang eine Verwechslung nicht möglich ist, werden die Bezeichnungen A,B,C,D mit verschiedenen Bedeutungen benutzt. Es können darunter verstanden werden:

- (a) die in den Abb. 3,4,7,10 definierten ESR-Linien,
- (b) die dazugehörigen paramagnetischen Zentren, je nach Zusammenhang sowohl im oxydierten Zustand, in dem das betreffende Signal beobachtet wird, als auch im reduzierten Zustand, in dem es sich der Bedeutung nach eher um potentielle Zentren handelt.

Die letzte Sinngebung wird i.a. dann verwandt, wenn von der Sauerstoffaffinität gesprochen wird.

B/D: Wie an nachfolgender Stelle ausführlich erläutert werden wird, sind die Linien B und D auf ein gemeinsames Zentrum zurückzuführen. Deshalb werden dieses Zentrum und die dazugehörige Linie häufig mit B/D bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird auch von der "Umwandlung" der Linien B/D von der B- in die D-Form (B-D-Umwandlung) die Rede sein.

Maximale Intensität (maximaler Extremalabstand): Damit ist diejenige Intensität von B bzw. D (B/D) gemeint, die bei der jeweils untersuchten Probe beobachtet wird, wenn alle B/D-Zentren oxydiert sind, sei es durch längere H_2O -Behandlung (B-Form, vgl.S.65) oder durch Sauerstoffoxydation bei ausreichend hohem Luftdruck (D-Form).

Geträgerte Proben (z.B. $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$): Die Darstellung von geträgerten Proben wird in /23/ beschrieben. Hierbei ist das CuO in hoch dispergierter Form auf den Träger aufgebracht. Wenn nicht besonders erwähnt, ist Al_2O_3 als Träger gemeint. Bei der Symboldarstellung (in Klammern) steht das geträgerte Oxid an erster Stelle und ist durch einen schrägen Strich vom folgenden Trägeroxid getrennt.

Gemischproben (z.B. $\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3$): Durch Mischen der beiden Oxide hergestellte Proben.

Extremalabstand: Der in Abb. 4 am Beispiel von Signal B definierte Parameter E eines derivierten ESR-Signals ist im Sonderfall konstanter Linienform proportional zur Intensität. Sowohl Extremalabstände als auch Intensitäten werden i.a. auf die in Abb. 4 zusätzlich eingezeichneten Rubinlinien bezogen. Bei der Berechnung der Intensität z.B. von Signal B in Abb. 4 dient der Extremalabstand der Hochfeld-Rubinlinie als Ordinatenmaßstab und der Abstand der beiden Rubinsignale als Maßstab für die Abszissen. Die Verwendung der Rubinsignale bei Intensitätsbestimmungen wird in /23/ ausführlich beschrieben.

In allen Spektren sind die Rubinsignale durch einen Pfeil und den Buchstaben R gekennzeichnet.

Phase: Der Begriff Phase wird auch im Zusammenhang mit zweidimensional geordneten Strukturen benutzt (Oberflächenphase).

III. Meßergebnisse

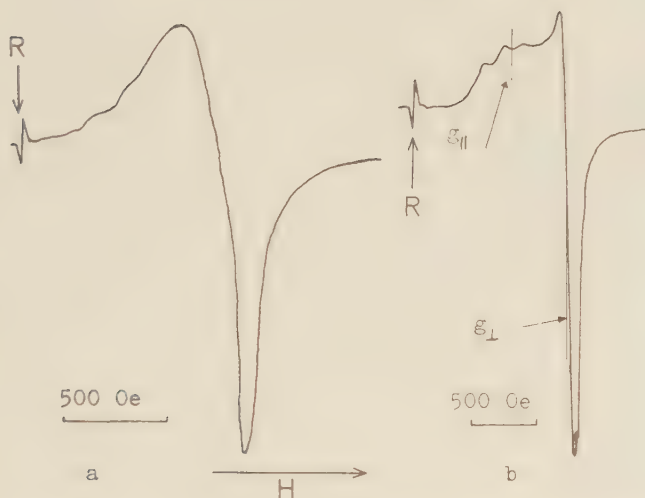


Abb. 3: Zwei verschieden gut aufgelöste A-Signale (bei Zimmertemperatur gemessen); in 3b ist die Lage der beiden g -Faktoren eingezeichnet.

1. Die verschiedenen ESR-Signale und ihre Linienparameter

Signal A: (s. Abb. 3) $g_{\perp}=2.05$; $g_{\parallel}=2.33$; $|A_{\parallel}|=0.015$

Die Linienbreite dieses Signals hängt von der paramagnetischen Umgebung ab. Sie wird jeweils geringer, wenn der Probenraum evakuiert und damit der Sauerstoff entfernt wird oder wenn die Cu^{2+} -Ionenkonzentration während der Reduktion oder durch Verringerung des Kupfergehalts der Proben sinkt. Mit der Linienbreite variiert die Auflösung der vier Kupfer-Hyperfeinkomponenten (Kupfer hat den Kernspin $3/2$). Deutlich zu unterscheiden waren nur diejenigen um $g_{\parallel}$. Die Linienbreite ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur. Die Intensität der Linie folgt dem Curie-Weiss-Gesetz /21/.

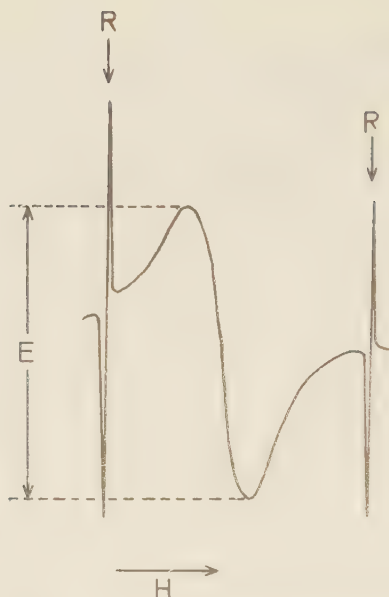


Abb. 4: Signal B bei 500°C; E: "Extremalabstand"

Signal B: (s.Abb.4) $g=2.05\pm0.03(450^{\circ}\text{C})$; $\Delta H=520\pm35 \text{ Oe}(450^{\circ}\text{C})$

Der g-Faktor und die Linienbreite können nur sehr ungenau angegeben werden, da das Signal außerordentlich breit und dazu noch etwas asymmetrisch ist.

Während der g-Faktor innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur zu sein scheint, verändert sich die Linienbreite zwischen 20 und 600°C in ähnlichem Umfang wie bei Signal D(s.Abb.6). Sie ist zusätzlich noch abhängig von den Zubereitungs- und Reaktionsbedingungen. Die Intensität der B-Linie folgt nicht dem Curie-Gesetz. Während sie bei Temperatursteigerung bis ca. 550°C nur relativ langsam sinkt, verschwindet sie bis 600°C vollständig(s.Abb.5). Wegen der relativ hohen Ungenauigkeit bei der Intensitätsbestimmung ist nicht zu übersehen, ob die Intensität wenigstens von Zimmertemperatur bis ca. 500°C ein Curie-Verhalten zeigt.

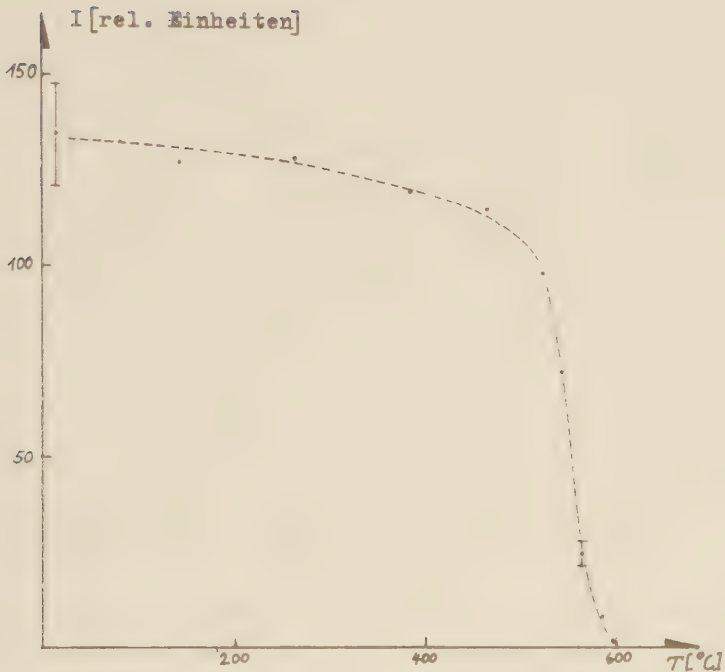


Abb. 5: Relative Intensität von B (Gemischprobe) in Abhängigkeit von der Proben temperatur;

I : relative Intensität von B

T : Proben temperatur

Die Größe der Meßfehler ist ungefähr proportional zu I und wurde deshalb nur in zwei Fällen eingezeichnet.

Signal D: $g=2.05\pm 0.03$; $\Delta H=370\pm 25$ Oe (450°C)

Bis auf den absoluten Wert der Linienbreite besitzt D eine weitgehend gleiche Linienform wie B. Es gelten die gleichen Aussagen, die schon im Zusammenhang mit B gemacht wurden. Dazu gehören die Temperaturunabhängigkeit des g -Faktors und die starke Änderung der Linienbreite (s. Abb. 6)

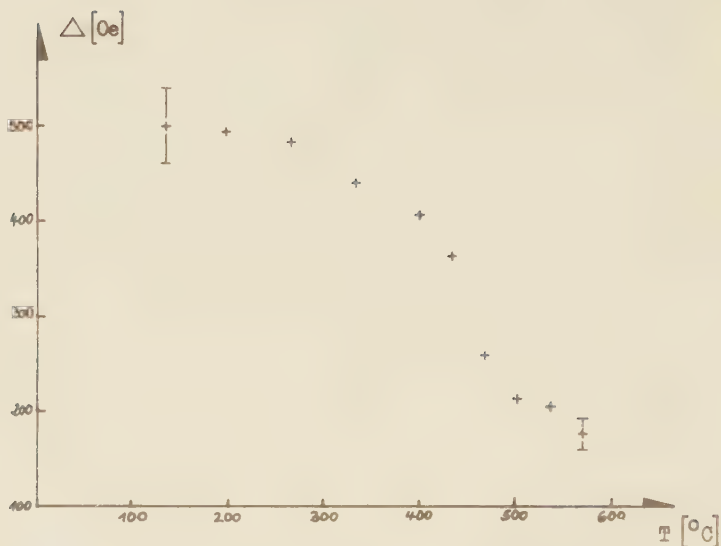


Abb. 6: Wendepunktsbreite Δ von Signal D (Gemischprobe) in Abhängigkeit von der Probestemperatur T . Die Größe der Meßfehler ist ungefähr proportional zu Δ und wurde deshalb nur in zwei Fällen eingezeichnet.

und der Intensität mit der Temperatur.

Die Intensitäten von B und D wurden bei Gemischproben mehrfach bestimmt und innerhalb der Meßgenauigkeit von ca. $\pm 10\%$ als gleich gefunden. Auch während der B-D-Umwandlung ändert sich die Intensität von B/D nicht. Inwieweit diese Aussage auch für geträgerte Proben richtig ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Eine Beurteilung der Extremalabstände ergab, daß auch bei diesen Proben die beiden Intensitäten zumindest in einem festen Verhältnis zueinander stehen.

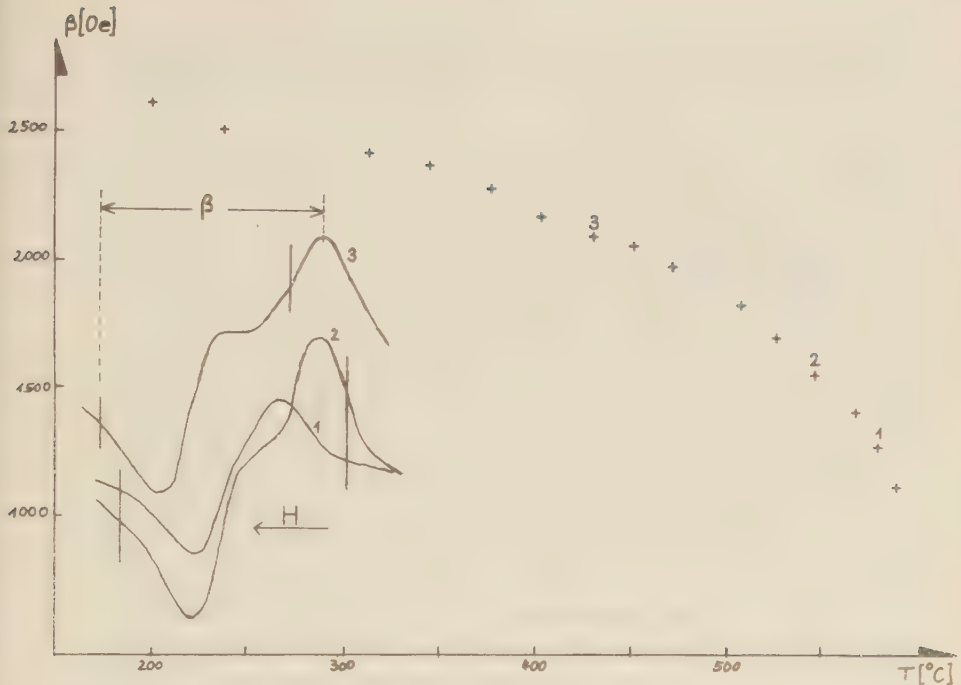


Abb. 7: Abstand β des Niederfeldextremums von Signal C von der Hochfeld-Rubinlinie in Oe; im Zentrum der Abbildung die überlagerten Signale B und C bei den Temperaturen 1, 2 und 3; die vertikal durchgezogenen Striche deuten die Lage der beiden Rubinlinien an.

Signal C: Da diese Linie immer von B überlagert war, konnte ihre Linienform nur ungenau bestimmt werden, so daß sich eine Angabe der Linienparameter erübrigt. Sowohl die Lage als auch die Breite der Linie ändern sich sehr stark in Abhängigkeit von der Temperatur. Da die Linienform von C nicht zugänglich war, ist in Abb.7 nur die Lage des Niederfeldextremums des Deriviertensignals in Abhängigkeit von der Temperatur angegeben.

Im Gegensatz zu B und D bildet sich Signal C nur in Gegenwart von Aluminiumoxid.

Die Intensität von A folgt dem von MATSUNAGA /20/ und BERGER und ROTH /21/ angegebenen Verlauf. Sie steigt, bezogen z.B. auf ein Gramm Kupfer, mit zunehmender Verdünnung immer stärker an.

Die wachsende Dispersion begünstigt auch die intensive Ausbildung von B und D (bezogen auf ein Gramm Kupfer). Absolute Werte für den Verlauf der Intensitäten dieser Linien in Abhängigkeit von der Kupferkonzentration können allerdings nicht angegeben werden. Die Intensitäten hängen außerordentlich stark von der Art der Probendarstellung und der Durchführung der Redoxzyklen ab und können bei verschiedenen Proben noch nicht mit ausreichender Genauigkeit reproduziert werden.

Um nicht bei jeder untersuchten Substanz neu begründen zu müssen, warum es sich bei den evtl. gefundenen Linien um das B/D-Signal handelt, seien hier zusammengefaßt die Eigenschaften aufgezählt, die als ausreichende Charakterisierung dieses Signals betrachtet werden:

- (1) innerhalb der Meßgenauigkeit gleicher g-Faktor und ähnliche Linienbreite;
- (2) gleiche Temperaturabhängigkeit der Linienbreite;
- (3) die vom Curie-Gesetz abweichende Abhängigkeit der Intensität von der Temperatur und das damit verbundene plötzliche Verschwinden von B/D bei 600°C;
- (4) die gleiche enge Korrelation zwischen den beiden Linienformen B und D;
- (5) ein ähnliches Redoxverhalten;
- (6) die charakteristische Intensitätssteigerung nach dem ersten Redoxzyklus.

2. Verhalten der ESR-Signale von geträgerten Proben während der Durchführung von Redoxzyklen

Der entscheidende Parameter zur Beschreibung des Redoxverhaltens der einzelnen Linien ist die Intensität. Ihre absolute Bestimmung ist sehr aufwendig und für den Fall von überlagerten Signalen dazu noch außerordentlich ungenau. Wesentlich leichter zugänglich ist der sog. Extremalabstand (s.S.23), der im Falle gleichbleibender Linienform zugleich auch ein Maß für die Intensität ist. Er wurde i.a. bei der Auswertung der Messungen an Gemischproben benutzt.

Während der Redoxzyklen werden kontinuierliche Übergänge der Linienform der zentralen breiten Linie von der B-Form zur D-Form und umgekehrt beobachtet. Da man in dem Übergangsgebiet weder die B- noch die D-Linie isoliert betrachten kann, wird dort von dem überlagerten Signal B/D gesprochen. Obwohl beim Übergang erhebliche Änderungen des Extremalabstands gemessen werden, bleibt die Intensität von B/D wegen der gleichen Anzahl der beiden Zentren konstant, so daß der Extremalabstand dort nur ein Maß für den relativen Anteil der beiden Signalformen an B/D ist. Bei den geträgerten Proben stand selbst dieser Parameter nicht zur Verfügung. Zur Beschreibung einiger Experimente mußten hier Hilfsgrößen herangezogen werden, die nur noch in einem sehr indirekten Zusammenhang mit der Intensität der einzelnen Signale stehen (s.Abb.10).

a. Qualitativer Überblick

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen den typischen Verlauf der Extremalabstände der Linien A und B/D während eines Redoxzyklus an einer geträgerten $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe.

Mit dem Beginn der Reduktion bei 0.5 Torr H_2 vermindert sich kontinuierlich die Intensität von A und der Extremalabstand von B/D. Die scheinbare Erhöhung der Intensität von A zu Beginn der Reduktion ist darauf zurückzuführen,

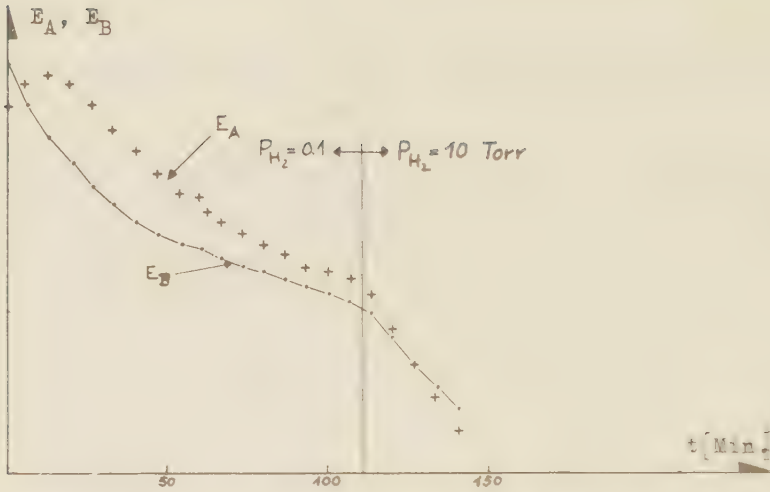


Abb. 8: Verlauf der Parameter E_A , E_B (vgl. Abb. 10) während einer Reduktion bei 500°C ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe)

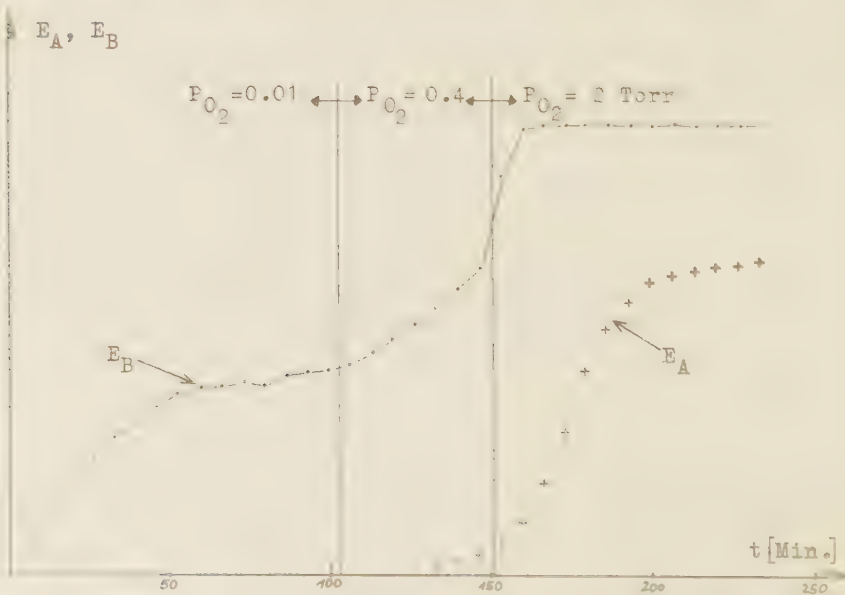


Abb. 9: Verlauf der Parameter E_A , E_B während einer Reduktion bei 500°C ($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe)

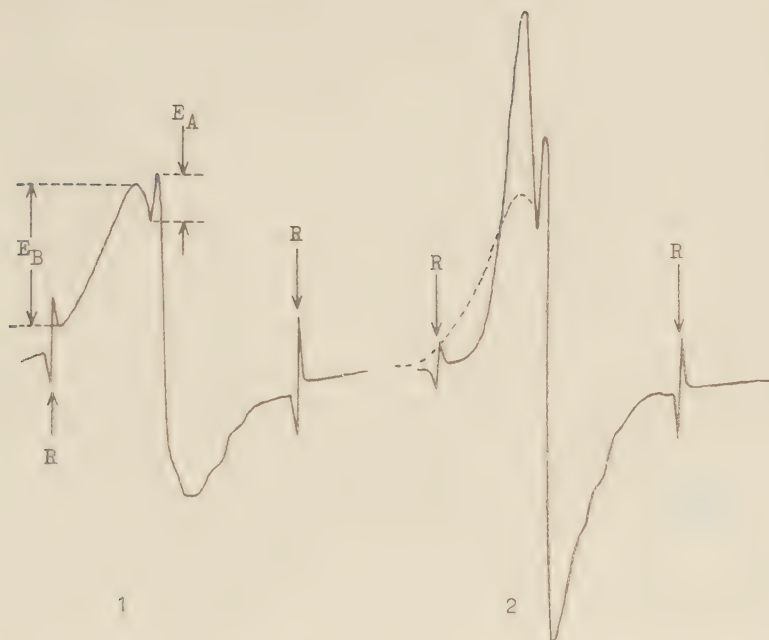


Abb. 10: Die überlagerten Signale B/D und A während einer Reduktion bei 500°C in H_2 ;

Spektrum 1: B-Linienform von B/D

Spektrum 2: D-Linienform von B/D

Die B-Form wurde zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet.

daß auch für A der Extremalabstand als Intensitätsmaß benutzt wurde. In ihr spiegelt sich die Linienverschmälerung von A auf Grund der Verdünnung der paramagnetischen Umgebung dieser Zentren. Zur gleichen Zeit wird der Verlauf des Extremalabstands von B/C durch den Vierpeak von 2 zu 5 bei ungefähr gleichbleibender Intensität gestützt. Der Zeitpunkt, von dem an sich auch die Intensität von A/D vermindert, ist bei gelassenem Druck nicht sicher

genau zu identifizieren. Ein vollständiges Verschwinden von A und B wird i.a. aus zeitlichen Gründen erst durch Erhöhung des Wasserstoffdrucks erreicht.

Bei einer Oxydation mit anfänglich sehr niedrigem Luftdruck (10^{-2} Torr) entsteht zunächst nur B. Erst bei der Erhöhung des Luftdrucks auf ca. 0.4 - 0.5 Torr wandelt sich B gleichzeitig mit dem Beginn der A-Bildung in D um. Unter der Voraussetzung, daß B bereits nach der Oxydation bei dem niedrigen Luftdruck die nahezu "maximale" Intensität entwickelt hat, ändert sich in dieser Phase die Intensität von B/D kaum noch.

Nach einer weiteren Druckerhöhung auf 2 Torr erreicht B sofort den "maximalen" Extremalabstand, während die Intensität von A noch weiter langsam zunimmt.

Allerdings muß betont werden, daß bei geträgerten Proben während der Reduktion nie echte Extremalabstände

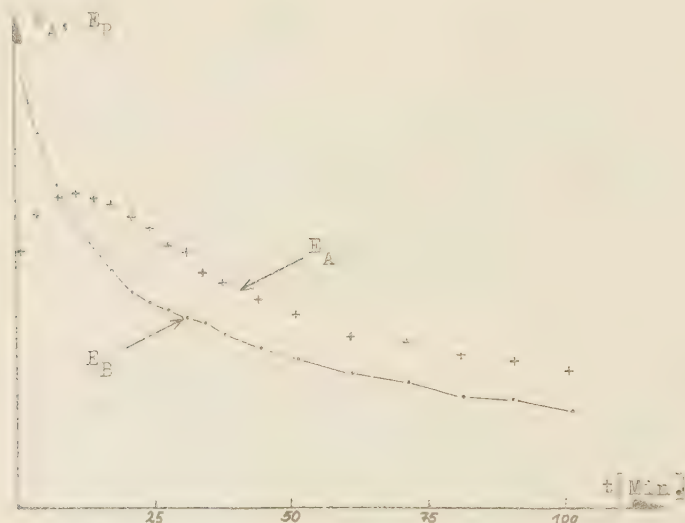


Abb. 11: Zeitlicher Verlauf der Parameter E_A , E_B während einer Reduktion bei 0.07 Torr H_2 und 500°C

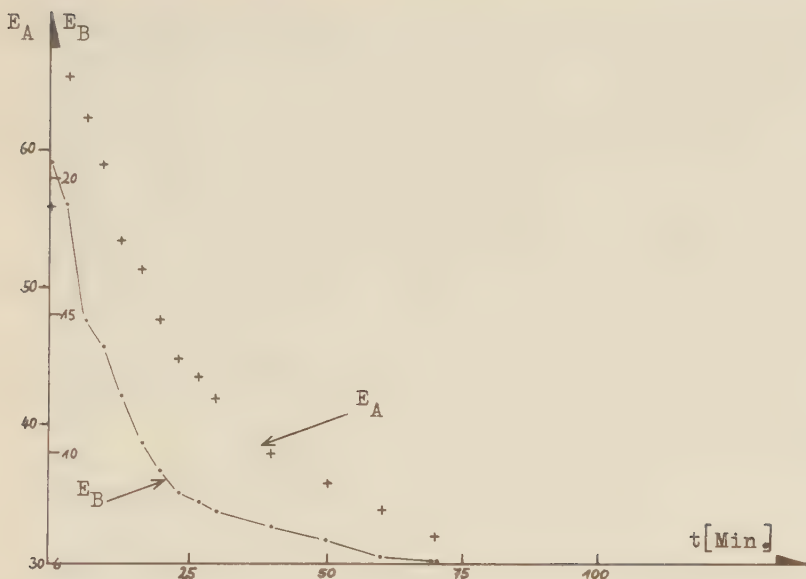


Abb. 12: Zeitlicher Verlauf der Parameter E_A und E_B während einer Reduktion bei 0.4 Torr H_2 und $500^\circ C$

gemessen wurden, da sich die Signale B/D und A in den entscheidenden Bereichen überlagerten. So konnten in den Abbildungen 11 und 12 nur rein qualitative Hilfsgrößen bestimmt werden, die in Abb. 10 definiert werden. Dadurch wird natürlich der Aussagewert dieser Abbildungen erheblich vermindert. Während der Oxydation von Abb. 13 tritt diese Schwierigkeit nicht auf, da unter den dort verwandten Reaktionsbedingungen noch kein A entsteht.

b. Reduktion

Zunächst soll der Reduktionsvorgang genauer beschrieben werden. Abb. 11 zeigt die Reduktion einer geträgerten Probe bei konstantem Wasserstoffdruck von 0.07 Torr und $500^\circ C$. Bei A erkennt man zunächst die typische Zunahme des

Extremalabstandes (hier E_A) durch die Linienverschmälerung. Trotzdem verringert sich auch in diesem Bereich bereits die Intensität.

Bei der Linie B/D nimmt der Extremalabstand (hier E_B) mit Beginn der Reduktion ab. Die Geschwindigkeit dieser Abnahme kann man in zwei Bereiche einteilen. Am Anfang vermindert sich der Extremalabstand von B/D parallel zur Linienverschmälerung von A relativ rasch und geht dann in einen zweiten Bereich langsamerer, ungefähr konstanter Verringerung über.

In Abb. 12 ist für einen höheren Wasserstoffdruck (0.4 Torr) eine Reduktion an derselben Probe dargestellt. Auch hier sind die beiden Bereiche zu erkennen.

Inwieweit diese Bereiche eine echte Signifikanz besitzen, ist an Hand des hier beobachteten Parameters E_B nicht den Abbildungen zu entnehmen. Es ist durchaus möglich, daß dieser Sachverhalt für die Intensität von B/D nicht gilt. Allerdings spricht für die Existenz zweier deutlich unterscheidbarer kinetischer Bereiche die Tatsache, daß man bei Proben hoher Kupferkonzentration und Gemischproben eindeutig die D-B-Umwandlung von der echten Intensitätsverminderung trennen kann (vgl. Abb. 25).

c. Oxydation

Auch bei der Oxydation lassen sich zwei kinetische Bereiche unterscheiden, hier allerdings am deutlichsten bei geträgerten Proben mit geringem Kupfergehalt, bei denen die Bildung von B schon mit sehr niedrigen Luftdrücken gelingt (s.S.68).

Eine solche Oxydation ist in Abb. 13 dargestellt. Bei einem Druck von 0.1 Torr bildet sich B zunächst relativ rasch, kommt jedoch bald in eine Phase, in der der Extremalabstand deutlich langsamer und ungefähr linear ansteigt.

Anders sind die Verhältnisse an der gleichen Probe bei nur etwas höheren Luftdrücken. Bei der Oxydation bei 0.4 Torr kann man eine solche Einteilung in zwei Bereiche



Abb. 13: Zeitlicher Verlauf der Extremalabstände von B/D (CuO/Al₂O₃-Probe) während zweier Oxydationen mit Luft bei 500°C;
 Spektrum 1: $P_{\text{Luft}} = 0.1$ Torr;
 Spektrum 2: $P_{\text{Luft}} = 0.4$ Torr.

nicht mehr erkennen. Man erhält ein nahezu lineares An-
 wachsen des Extremalabstandes von B/D, wobei die Linien-
 form zu Beginn B und am Ende ungefähr D entspricht.
 Die hier abgebildeten Oxydationen bei konstantem Luftdruck
 wurden aus zeitlichen Gründen abgebrochen und durch Druck-
 erhöhung beschleunigt. Bereits bei einem Torr erreichte
 der Extremalabstand von B/D innerhalb weniger Minuten sei-
 nen maximalen Wert. Zu dieser Aussage mußten jedoch die
 Ergebnisse von Gemischproben herangezogen werden, da bei
 den geträgerten Proben die Überlagerung von A eine weitere
 Bestimmung des echten Extremalabstandes unmöglich macht.

Die Intensität von A wurde bei der Abb. 13 nicht ein-
 gezeichnet. Sie war unter den dort benutzten

Reaktionsbedingungen zu gering, um sie bei den hohen Temperaturen wegen der Überlagerung mit D genügend genau bestimmen zu können. Erst durch Abkühlen der Probe auf Zimmertemperatur im Vakuum⁺ konnte festgestellt werden, daß sich A ungefähr gleichzeitig mit D zu bilden beginnt.

Während D bei Erhöhung des Luftdrucks auf 1 Torr in kürzester Zeit den maximalen Extremalabstand erreicht, nimmt die Intensität von A wesentlich langsamer (s. Abb. 9) mit gleichzeitig abnehmender Geschwindigkeit zu. Sogar nach Luftdruckerhöhung auf 760 Torr bleibt sie innerhalb von 60 Minuten 10 bis 20% unterhalb des Wertes, den sie vor der Durchführung eines ersten Redoxzyklus bei der betreffenden Probe besaß.

Einen entscheidenden Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeiten besitzt die Temperatur. Während sich A noch bei Zimmertemperatur mit einer vergleichbaren Geschwindigkeit bildet wie bei 500°C (vgl. Abb. 20), können B/D-Zentren bei dieser Temperatur nicht merklich entstehen. Selbst bei 190°C und Atmosphärendruck findet man innerhalb von 25 Minuten keine Anzeichen dieser Linie, wohingegen bereits bei 240°C ihre Intensität ziemlich rasch ansteigt. Allerdings ist die Bildungsgeschwindigkeit wesentlich geringer als bei 500°C, wo D innerhalb von Minuten den maximalen Extremalabstand erreicht.

Eine Sonderstellung gegenüber den anderen Signalen nimmt C ein, da seine Bildung unabhängig von der Höhe des Luftdrucks erst nach einer zeitlichen Verzögerung von bis zu 60 Minuten sehr langsam erfolgt. Abgesehen hiervon ist jedoch das Redoxverhalten dieses Zentrums identisch mit demjenigen von B. Die Linie bildet sich bei dem gleichen Mindestluftdruck und verringert ihre Intensität während

⁺ Durch Abkühlen nimmt der Extremalabstand von A stark zu, während gleichzeitig derjenige von D durch die Linienverbreiterung wesentlich abnimmt.

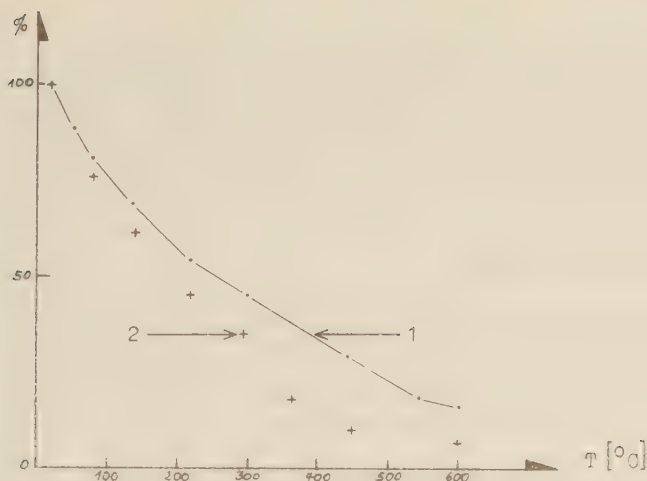


Abb. 14: Relative Verringerung des Extremalabstands von A
 - bezogen auf den Wert vor dem Hochheizen bei
 Zimmertemperatur - bei Erhöhung der Temperatur
 im Vakuum;
 Spektrum 1: frische, noch nicht reduzierte
 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe;
 Spektrum 2: dieselbe Probe nach einer Reduktion
 und Oxydation bei Zimmertemperatur.

der Reduktion mit derselben Geschwindigkeit. Auch im Zusammenhang mit Wasser und Alkohol sind keine weiteren Unterschiede zu erkennen.

Das Verschwinden der B-Linienform und das Entstehen derjenigen von D während der Oxydation haben auch bei C ihr Analogon. Wegen der von D stark abweichenden Linienform kann man das Verschwinden des Niederfeldextremums von C direkt verfolgen.

Signal C wurde nur bei Proben beobachtet, die Aluminiumoxid enthielten. Sein Entstehen hängt eng mit dem Wassergehalt der Probe zusammen und wird durch Anwesenheit von Wasserdampf im Reaktionsraum gefördert.

Wegen der engen Verwandtschaft von B und C wurden die Redozyklen meist in Zeiträumen durchgeführt, die zu kurz zur Ausbildung von C sind, so daß bei den meisten nun folgenden Messungen nur die Signale A, B und D berücksichtigt werden.

d. Unvollständige Oxydation

Einige wesentliche Aufschlüsse über die Art der ESR-Zentren und die Redox Eigenschaften der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erhält man aus Experimenten, die von einer unvollständigen Oxydation des Kupfers ausgehen.

Eine spezielle Art zur Herstellung einer nur anoxydierten Kupferphase ist die Oxydation mit hohem Luftdruck bei Raumtemperatur, von der man annehmen kann, daß sie wegen der bei dieser Temperatur außerordentlich langsamen Sauerstoffperdiffusion in einem Zeitraum von 60 Minuten auf die Oberfläche beschränkt ist.

Bei der Bildung des Cu^{2+} -Signals A erkennt man, daß zumindest dieser Oxydationsvorgang stattfindet (vgl. Abb. 10). Wenn die Oxydation nach einer vorläufigen Sättigung der A-Intensität abgebrochen, der Probenraum evakuiert und anschließend langsam erhitzt wird, dann vermindert sich die Intensität von A ab ca. 200°C schneller als es dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechen würde (Abb. 14).

Offenbar gleichzeitig damit entsteht ein zuvor nicht vorhandenes Signal B.

Dieser Vorgang beschleunigt sich bei höheren Temperaturen, so daß man durch Ausheizen bei 700°C im Vakuum ein völliges Verschwinden von A erreichen kann. Da A dieses Verhalten bei einer vollständig oxydierten Probe in keiner Weise zeigt, kann es sich hierbei kaum um eine O_2 -Desorption handeln.

Der umgekehrte Vorgang findet nicht statt, denn oxydiert man eine Probe bei 500°C und sehr niedrigem Luftdruck bis zur Bildung des B-Signals (Die B-D-Umwandlung darf jedoch

1	Vor dem ersten Redoxzyklus	
2	Nach Reduktion und 5' bei 200°C und 100 Torr Luft	
3	30' bei 700°C im Vakuum	
4	10' bei 10 Torr Luft und 500°C	
5	30' bei 700°C im Vakuum	
6	5' bei 10 Torr Luft und 500°C	
7	5' bei 760 Torr Luft und 500°C	
8	30' bei 700°C im Vakuum	
9	30' bei 760 Torr Luft und 700°C	

Abb. 15: Extremalabstand von A bei 500°C im Vakuum, gemessen anschließend an die jeweils links angegebene Behandlung; die Länge der horizontalen Streifen rechts von dem breiten vertikalen Strich ist proportional zum Extremalabstand; "'= Minuten.

noch nicht erfolgt sein!), so erhält man auch beim Übergang zu Zimmertemperatur innerhalb von 24 Stunden keine Andeutung von Signal A. Zugleich erweist sich B als auch bei Zimmertemperatur stabil.

Man kann eine unvollständige Oxydation jedoch auch bei hohen Temperaturen (z.B. 500°C) durch kurzzeitige, nur wenige Minuten dauernde Erhöhung des Luftdruckes auf mehr als ein Torr und anschließendes Evakuieren erreichen. Dabei bilden sich A und B/D, und es hängt natürlich von der Dauer und dem Luftdruck während der Reaktion ab, wie intensiv beide Signale entstehen. Bei genügend geringer Luftzugabe wird A wieder durch 15-minütiges Sintern bei 700°C

im Vakuum zum Verschwinden gebracht, und auch D wandelt sich wieder in die reine B-Form zurück.

Dies kann u.U. mehrmals wiederholt werden, wobei dann A nach Erhöhung des Oxydationsgrads der Probe über eine bestimmte Höhe auch durch Sintern nicht mehr vollständig verschwindet, sondern mit jedem Zyklus weiter an Intensität gewinnt.

Das Verhalten der Intensität von A bei einigen solcher aufeinanderfolgender Zyklen wird in Abb. 15 veranschaulicht.

Noch interessanter ist das Verhalten von B/D bei der Durchführung ähnlicher Zyklen. Dieses wird in Abb. 16 wiedergegeben.

Beim Vergleich der ersten mit der zweiten Zeile wird deutlich, wie stabil die Intensität von D bei noch 540°C im Vakuum während eines Zeitraums von 120 Minuten ist. Hochheizen auf 700°C läßt eine Linie in reiner B-Form entstehen. Da in den Abbildungen 15 und 16 jeweils der Extremalabstand angegeben ist, muß hinzugefügt werden, daß die Intensität von B in der 3. und 5. Zeile ungefähr die gleiche Größenordnung hat wie diejenige von D etwa in der 4. Zeile.

Die 6. Zeile zeigt, daß D zuvor noch nicht seinen maximalen Extremalabstand erreicht hatte. Die darauf folgende Zeile veranschaulicht die große Stabilität der D-Intensität bei 540°C , auch in Luft von Atmosphärendruck.

Nach dieser weitgehend vollständigen Oxydation bildet sich durch Tempern nicht mehr die B-Form, sondern die D-Linienform bleibt erhalten. Damit spiegelt sich in der 8. Zeile eine echte Intensitätsverminderung von B/D.

Gleichzeitig hat auch A beträchtlich an Intensität zugenommen. Nun verringert sich auch bei hohen Temperaturen (700°C) nicht mehr die Zahl der A-Zentren.

Durch Luftzugabe anschließend an das Tempern im Vakuum bildet sich - anders als zuvor - nicht mehr die ursprüngliche maximale Intensität von Zeile 6. Die irreversible Intensitätsverminderung von D wird in der 10. Zeile noch

1	Unvollständige Oxydation, D nicht maximal	
2	Nach 120' bei 540°C im Vakuum, D-Form	
3	75' bei 680°C im Vakuum, B-Form	
4	Geringe Luftzugabe, D-Form	
5	90' bei 680°C im Vakuum, B-Form	
6	760 Torr Luft bei 540°C, D-Form	
7	Nach 105' bei 540°C in 760 Torr Luft	
8	Nach 90' bei 680°C im Vakuum, D-Form	
9	5' bei 540°C in 760 Torr Luft, D-Form	
10	105' bei 680°C in 760 Torr Luft, D-Form	
11	Reduktion mit CO und Oxyd. bei 540°C, D-Form	
12	Reduktion mit H ₂ und Oxyd. bei 540°C, D-Form	

Abb. 16: Extremalabstand von B/D bei 540°C im Vakuum, gemessen anschließend an die jeweils links angegebene Behandlung; die Länge der horizontalen Streifen rechts von dem breiten vertikalen Strich ist proportional zum Extremalabstand; " ' " = Minuten; der überwiegende Charakter der Linienform ist angegeben.

deutlicher.

Diese Ergebnisse können wie folgt zusammengefaßt werden:

- (1) Entsteht D durch unvollständige Oxydation bei einem sehr niedrigen Oxydationsgrad der Probe, dann verändert Tempern im Vakuum

bei 700°C kaum die Intensität von B/D. Die dabei erfolgende D-B-Umwandlung ist durch Luftzugabe reversibel.

- (2) Bei hohem Oxydationsgrad der Probe bleibt auch beim Tempern bei 700°C die D-Linienform weitgehend erhalten. In diesem Fall bewirkt das Tempern im Vakuum eine größtenteils irreversible Intensitätsverminderung, die bei vollständig oxydierten Proben zu einem Verschwinden von B/D führen kann.

Die Intensitätsverminderung von B/D wird durch einen Redoxzyklus mit CO nur teilweise, durch einen Redoxzyklus mit H₂ jedoch vollständig wieder rückgängig gemacht. Die letzte Aussage gilt allerdings nur für den Fall, daß schon vor Abfolge der in Abb. 16 dargestellten Experimente eine einstündige Temperbehandlung bei 700°C stattgefunden hat (vgl. S.46 und S.103).

Noch eine letzte Erscheinung gehört in den Zusammenhang der unvollständigen Oxydation. Während, wie oben gezeigt, der Extremalabstand von D auch bei nur anoxydierten Proben bei 540°C im Vakuum über mehrere Stunden unverändert bleibt, verringert er sich u.U. erheblich durch den Rückgang auf Zimmertemperatur und anschließendes Hochheizen auf die frühere Temperatur, beides im Vakuum.

Durch diesen Vorgang verschwindet die D-Linienform, und es bildet sich B. Der Übergang zwischen den beiden Temperaturen kann sehr schnell vorgenommen werden, so daß Volumendiffusionsschritte in größerem Umfang als Ursache für diesen Effekt ausgeschlossen werden können.

Die Umwandlung von D in B ist durch Luftzugabe bei 540°C wieder rückgängig zu machen.

Kennzeichnend für diesen "Vakuumeffekt" ist die Tatsache, daß er nur bei geträgerten Proben mit nicht zu hohem Kupfergehalt auftrat. Eine derartige Erscheinung konnte nie bei Proben mit sehr hoher Kupferkonzentration und bei Gemischproben beobachtet werden.

e. Sintern

1	Nach einer Reduktion bei 456°C	
2	Nach 15' H ₂ bei 700°C	
3	Nach 60' H ₂ bei 700°C	
4	Nach einer Reduktion bei 456°C	
5	Nach 15' bei 700°C in 760 Torr Luft	
6	Nach 60' bei 700°C in 760 Torr Luft	
7	Nach einer Reduktion bei 456°C	
8	Nach einer weiteren Reduktion bei 456°C	

Abb. 17: Extremalabstand von D bei 456°C im Vakuum, gemessen anschließend an eine auf die links angegebene Behandlung folgende zehnminütige Oxydation bei 456°C in 760 Torr Luft; die Länge der horizontalen Streifen rechts von dem breiten vertikalen Strich ist proportional zum Extremalabstand; "1" = Minuten.

Da Kupferoxid und Aluminiumoxid bei 700°C meßbare Sinter-effekte zeigen sollten, wurde versucht, durch Beobachtung der ESR-Signale zu Aussagen über die Sintervorgänge der CuO/Al₂O₃-Proben zu gelangen. Ebenso besteht die umgekehrte Möglichkeit, bei Annahme von bestimmten Sintererscheinungen neue Aufschlüsse über die Art der paramagnetischen Zentren zu erhalten.

Die Aufmerksamkeit richtet sich hier naturgemäß auf solche Vorgänge, bei denen durch reine Temperaturerhöhung

irreversible Veränderungen der beobachteten ESR-Signale auftreten.

Wie schon bei den Messungen zu /23/ festgestellt wurde, bleibt A vom Sintern im wesentlichen unbeeinflusst. Auch nach 10 Stunden bei 900°C und in Luft von 760 Torr findet man keine meßbaren Linienformveränderungen. Selbst die Intensität bleibt nahezu konstant. Die beobachtete geringe Intensitätszunahme kann an einer durch Sintern hervorgerufenen größeren Dichte des Probenpulvers gelegen haben.

Anders verhalten sich die Linien B und D, bei denen durch Erhitzen auf 700°C verschiedene irreversible Erscheinungen zu beobachten sind. Sie wurden teilweise schon im Zusammenhang mit der unvollständigen Oxydation behandelt. Die Ergebnisse von Messungen an einer $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe sind in Abb. 17 festgehalten. Da in diesem Fall der Extremalabstand entsprechend den Reaktionsbedingungen immer an der D-Linie bestimmt wurde, ist er zugleich ein Maß für die Intensität von B/D.

Anders als in Abb. 16 handelte es sich bei der hier untersuchten Probe um frisches, vorher nicht höher als 400°C erhitztes $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver.

Ähnlich wie bereits auf S.43 beschrieben, ist wieder der Oxydationsgrad der Probe von entscheidender Wichtigkeit für die Unterscheidung verschiedener Sintervorgänge. Die ersten drei Zeilen von Abb. 17 zeigen, daß auch in einer Wasserstoffatmosphäre Sintervorgänge stattfinden, die, wie man der vierten Zeile entnehmen kann, nicht mehr vollständig durch einen neuen Redoxzyklus bei 460°C rückgängig gemacht werden können.

Wesentlich stärkere Intensitätsverluste treten durch Sintern in oxydiertem Zustand auf. Sie sind in diesem Fall gegenüber einem Redoxzyklus bei 460°C reversibel.

Die letzte Zeile deutet an, daß man bei den geträgerten Proben durch mehr als einen Redoxzyklus mit Wasserstoff keine weitere Intensitätssteigerung erreichen kann.



Abb. 18: Zeitlicher Verlauf der Extremalabstände von B während der Oxydation der reduzierten Probe mit Wasser; die Extremalabstände wurden auf die maximalen Werte nach Vollendung der Reaktion mit Wasser bezogen; Die Behandlung mit einer Wasseratmosphäre erfolgte unmittelbar nach den in Abb.17 angegebenen Reduktionen;

- • • nach der Reduktion von Zeile 1;
- + + + nach der Reduktion von Zeile 2;
- ○ ○ nach der Reduktion von Zeile 3;
- ● ● nach der Reduktion von Zeile 7 der Abb.17.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß der sich durch die Intensitätsdifferenz zwischen der 1. und 4. Zeile ausdrückende, völlig irreversible Sintereffekt nicht auf den reduzierten Zustand der Probe beschränkt ist, sondern in gleicher Weise in Luft stattfindet.

Schließlich wurde mit Hilfe einer sicherlich nicht sehr

empfindlichen und genauen Methode abgeschätzt, welchen Einfluß das Sintern auf die Bildungsgeschwindigkeit der B-Zentren besitzt. Die Signale wurden jeweils nach der Reduktion in gesättigtem Wasserdampf und einer Reaktions-temperatur von 460°C erzeugt. Diese Reaktionsbedingungen wurden wegen ihrer relativ guten Reproduzierbarkeit ausgewählt.

Die Bestimmung des Verlaufs der B-Intensitäten in Abhängigkeit von der Zeit erfolgte gleichzeitig mit den in Abt. 17 beschriebenen Sinterversuchen und ist in Abb. 18 dargestellt. Die Auswahl beschränkt sich auf vier Fälle, nämlich die Bildung von B nach den Reduktionen von den Zeilen 1, 2, 5 und 7 (s. Abb. 17). Da hierbei B in unterschiedlichen maximalen Intensitäten entstand, wurde zum leichteren Vergleich auf die jeweilige Endintensität von B normiert.

Man kann der Abbildung entnehmen, daß sich die kinetischen Bedingungen für das Entstehen von B durch Sintern bei 700°C nicht erheblich ändern.

3. Ungeträgerte Proben

a. Al_2O_3

Die in der vorliegenden Arbeit als Träger benutzten beiden Aluminiumoxide zeigten bei Zimmertemperatur in der Umgebung von $g=2$ keine erkennbaren ESR-Signale. Nur eine schon in /23/ beschriebene und auf eine Verunreinigung zurückgeführte asymmetrische Linie bei $g=4$ trat im Vergleich zu den mit CuO imprägnierten Proben mit einer etwas höheren Intensität auf. Sie wurde mit der gleichen Linienform auch von PETCHERSKAYA /31/ gefunden.

Während die ESR-Messungen anderer Autoren an Aluminiumoxid (s.S. 4) i.a. zwischen -190 und 30°C durchgeführt wurden, lag der Schwerpunkt der eigenen Experimente bei Temperaturen oberhalb von 300°C .

Durch langzeitiges Evakuieren bei hohen Temperaturen entstand bei einem g-Faktor von 2.0 eine sehr schmale Linie. Sie verschwand wieder nach einer Oxydation in Luft bei 700°C und wurde entsprechend einer Untersuchung von MILLER et al. /51/ auf Kohleradikale zurückgeführt. Dieses Signal gleicht genau demjenigen, das bei der Reduktion mit organischen Substanzen bei hohen Temperaturen entsteht und welches in eindeutiger Weise mit einer Kohlebildung verbunden ist.

BERGER und ROTH /30/ fanden eine ähnliche Linie nach einer Vakuumbehandlung bei 500°C bei allen benutzten Aluminiumoxiden. Da das Signal nach einer Oxydation bei hohen Temperaturen wieder verschwand, erhebt sich die Frage, ob es nicht ebenso mit einer Kohlenstoffverunreinigung zu identifizieren ist.

Zusätzlich war bei 500°C bereits die Andeutung einer breiten Linie zu erkennen, deren g-Faktor und Form der Linie B/D entsprachen.

Die Durchführung eines Redoxzyklus bei 500°C läßt auch bei reinem Al_2O_3 alle Signale entstehen, die schon in /27/ bei Messungen an $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben beschrieben wurden. Allerdings ist die Intensität von B/D bei Al_2O_3 wesentlich geringer.

Nach der Reduktion bildet sich B schon bei sehr niederen Luftdrücken (ca. 10^{-3} Torr bei 400°C) und wandelt sich nach Erhöhung des Drucks in D um. Bei geeigneten Reaktionsbedingungen (s.S.38) entsteht auch C.

Das Verhalten der verschiedenen Signale war insgesamt nahezu identisch mit demjenigen bei Proben, die CuO enthielten, und soll deshalb dort beschrieben werden. An dieser Stelle werden nur die Ergebnisse beschrieben, in denen sich die reinen Aluminiumproben von denen mit Kupferoxid unterscheiden.

- (1) Die Intensität der B/D-Signale ist wesentlich geringer als bei $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben.
- (2) Durch Evakuieren bei 500°C wandelt sich D in B zurück

und entsteht wieder durch erneute Luftzugabe. Dieser Vorgang kann beliebig häufig wiederholt werden.

- (3) Sintern bei sehr hohen Temperaturen (20 Minuten bei 700°C sowie 60 Minuten bei 660°C) im Vakuum und in Luft läßt B/D auf etwa 30% seiner alten Intensität zusammenschrumpfen.

Die Linienform des Signals B/D ist im wesentlichen die gleiche wie bei $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Geringe Unterschiede in der Asymmetrie können wegen der großen Linienbreite nicht ausgewertet werden.

b. CuO , Cu_2O

Wie Messungen der Suszeptibilität /5/ beweisen, zeigt Kupferoxid in massivem und bei hohen Kupferkonzentrationen auch in geträgertem Zustand bei Zimmertemperatur antiferromagnetisches Verhalten. Es ist deshalb zu erwarten, daß man bei dieser Temperatur kein ESR-Signal der massiven Phase findet.

Obwohl MATSUNAGA /20/ dieses auf Grund seiner ESR-Experimente bestätigte, wurden bei den eigenen Messungen /23/ an ungeträgertem, polykristallinem CuO bzw. Cu_2O sehr intensive Linien gefunden.

Nur in einer neueren Arbeit von EROFEEV et al. /13/ wird eine breite Linie im Zusammenhang mit polykristallinem Kupferoxid erwähnt. Es werden allerdings keine genaueren Angaben über dieses Signal gemacht.

Die Erklärung für das negative Ergebnis von MATSUNAGA ist wahrscheinlich in der außerordentlich großen Linienbreite der hier beobachteten Signale bei Zimmertemperatur zu suchen.

Entsprechend der großen Wichtigkeit der in /23/ gefundenen Ergebnisse wurden auch mit der neuen Apparatur Redoxzyklen an reinem Kupferoxid durchgeführt. Die Beobachtungen können in folgenden Punkten zusammengefaßt werden:

- (1) Das direkt der Probenflasche entnommene Pulver zeigte

bereits ein sehr intensives, breites Signal, dessen Linienform der Linie D entsprach. Mit Signal D von geträgerten Proben hatte es u.a. auch noch die folgenden charakteristischen Eigenschaften gemeinsam:

- a. Die Linienbreite verringerte sich in gleicher Weise mit der Erhöhung der Proben temperatur.
- b. Bei 600°C verschwand das Signal mit entsprechendem, vom Curie-Gesetz abweichenden Verhalten.
- c. Wie bei B/D erhöhte sich seine Intensität mindestens um eine Zehnerpotenz nach der Durchführung eines Redoxzyklus mit Wasserstoff. Die Linienform änderte sich dabei nicht.

(2) Die experimentelle Durchführung von ESR-Messungen an dieser Probe während des Redoxzyklus war mit außerordentlichen Schwierigkeiten verbunden, da durch die sehr hohe Leitfähigkeit die Güte des Hohlraumresonators erheblich vermindert wurde. Aus diesem Grund war i. a. dem Absorptionsignal ein Dispersionsignal überlagert, so daß auf eine Beurteilung der Linienform im Bereich des N-tern der B/D-Linie verzichtet werden mußte.

(3) Sowohl Reduktion als auch Oxydation gingen bei Atmosphärendruck der Reaktionsgase und 500°C nur äußerst langsam vonstatten. Selbst nach vier Stunden in Wasserstoff war die Probe noch nicht vollständig reduziert, wie man an einem Rest des ESR-Signals erkennen konnte.

(4) Während der Durchführung des Redoxzyklus entstand aus der pulverförmigen Probe ein kompaktes, nur noch wenig poröses Material, das schwer auseinander zu brechen war. An der Farbe im Innern war zu sehen, daß innerhalb von drei Stunden in Luft bei weitem keine vollständige Oxydation erfolgte und daß das sehr intensive ESR-Signal wegen des Skineffekts wahrscheinlich nur von einem Teil der Probe herrührte.

Bei der Cu_2O -Probe wurde bei Zimmertemperatur ein B/D ähnliches Signal gefunden. Seine Intensität war allerdings

deutlich geringer als bei der CuO-Probe vor dem ersten Redoxzyklus. Auch in diesem Fall verschmälerte sich die Linie beim Hochheizen in Luft. Zwischen 150 und 200°C steigerte sich jedoch die Intensität erheblich und stabilisierte sich dann nach weiterer Temperaturerhöhung. Ein Rückgang zur Zimmertemperatur zeigt, daß die Intensität um weit über das Zehnfache zugenommen hatte, so daß sie nun mindestens so groß war wie diejenige der CuO-Probe nach dem ersten Redoxzyklus. Die Linienform entsprach bei allen Temperaturen D. Auch dieses Signal verschwindet in der schon beschriebenen Art bei 600°C.

Da die Cu₂O-Probe bereits mehrere Jahre in Luft aufbewahrt worden war, wird hier besonders deutlich, daß das beobachtete Signal zwar bei Zimmertemperatur durchaus stabil ist, jedoch offensichtlich bei dieser Temperatur nur vernachlässigbar langsam entsteht.

Die Mindesttemperatur zur Bildung des Signals ist ungefähr vergleichbar mit derjenigen von B/D bei geträgerten Proben.

c. CuO + Al₂O₃

Die durch starke Leitfähigkeitsänderungen und Sintervorgänge hervorgerufenen Schwierigkeiten bei den ESR-Messungen an massivem CuO-Pulver wurden mit Hilfe von Proben aus Al₂O₃- und CuO-Pulver in geeigneten Mischungsverhältnissen umgangen. Einige der Ergebnisse der ESR-Untersuchungen an diesen (CuO+Al₂O₃)-Proben seien in folgenden Punkten zusammengefaßt:

- (1) Es trat eine breite Linie auf, die die charakteristischen B/D-Eigenschaften (s.S. 30) zeigte.
- (2) B/D konnte bei genügend hoher Konzentration des beigemischten CuO schon vor dem ersten Redoxzyklus bei Zimmertemperatur beobachtet werden.
- (3) Bei den Gemischproben bildetesich, anders als bei reinen CuO-Proben, auch Signal C.
- (4) Bei den Gemischproben trat kein Vakuumeffekt auf(s.S.44).

1	Reduktion bei 500°C in H ₂	
2	60' bei 700°C in H ₂	
3	60' bei 700°C in Luft	
4	Reduktion bei 500°C in H ₂	
5	Nach 3 Redoxzyklen bei 500°C in H ₂ , Luft	
6	Anschließend 60' bei 700°C im Vakuum	

Abb. 19: Extremalabstand von D bei 500°C im Vakuum, gemessen anschließend an eine auf die links angegebene Behandlung folgende Oxydation bei 500°C in 760 Torr Luft; die Länge der horizontalen Streifen rechts von dem breiten vertikalen Strich ist proportional zum Extremalabstand; "' = Minuten; CuO+Al₂O₃-Probe.

Wegen des anfänglichen Fehlens von Signal A konnte bei den Gemischproben D wesentlich leichter und genauer untersucht werden als bei den geträgerten Proben. Aus diesem Grund wurde nur an diesen Proben ein quantitativer Vergleich der B- und D-Intensitäten durchgeführt. Es stellte sich bei drei verschiedenen Proben heraus, daß die Intensitäten innerhalb eines Fehlers von $\pm 10\%$ gleich waren.

Da man von massivem Kupferoxid ein deutlich anderes Sinterverhalten erwarten muß als bei den CuO/Al₂O₃-Proben, sind die Experimente bei 700°C hier besonders interessant. Die Ergebnisse sind in Abb. 19 festgehalten. Dort ist die Länge der horizontalen Streifen wegen der immer vorliegenden D-Form proportional zur Intensität.

Im Zusammenhang mit den Sinterexperimenten ergab sich eine zunächst erstaunliche Beobachtung. Nach mehreren

Redozyklen bei 500°C oder kurzer Zeit bei 700°C in Luft bildet sich auch bei Gemischproben Signal A. Seine Intensität erreichte allerdings bei 700°C bereits nach ca. 30 Minuten einen maximalen Wert und änderte sich dann kaum noch. Die Intensität von A bleibt zwar geringer als bei geträgerten Proben mit 1 Gew.% Kupfer, liegt jedoch noch in der gleichen Größenordnung.

4. Mikrowellenleitfähigkeitsmessungen

a. Einführung

Am Cu-O-System wurden von verschiedenen Autoren Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt [8,9,10,11]. Das besondere Interesse gilt dabei i.a. dem Leitfähigkeitsverhalten von möglichst stöchiometrischem, fehlerstellenarmem Cu_2O bei verschiedenen Sauerstoffdrücken und Temperaturen.

Vollständige Reaktionen werden nur von GARNER et al. [9] und SMITH [10] bei der Oxydation von Cu_2O zu CuO und von GARNER [9] bei der Reduktion von CuO zu Kupfermetall mit H_2 beschrieben. Diese Untersuchungen wurden an dünnen Filmen ausgeführt und auf den frequenzunabhängigen Teil der Leitfähigkeit beschränkt.

Bei der Oxydation von Cu_2O mit Sauerstoff ergaben die Messungen ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit wachsendem Sauerstoffdruck. Eine vollständige Oxydation bis zu CuO unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie bei den eigenen Redozyklen wird nicht beschrieben. Bei der Reduktion von CuO mit Wasserstoff beobachteten GARNER et al. zunächst ein langsames, dann schneller werdendes Ansteigen des Probenwiderstands. Er erreichte sein Maximum bei ungefähr der stöchiometrischen Zusammensetzung von Cu_2O und sank dann wieder bis zu dem Widerstand von metallischem Kupfer.

Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit wurden unter vergleichbaren Bedingungen nicht durchgeführt. Eine hierzu

in Frage kommende Untersuchungsmethode verwendet die Bestimmung der durch die Probe hervorgerufenen Güte- und Eigenfrequenzänderungen von Mikrowellenresonatoren. Nur in besonders günstigen Fällen gelingt dieses mit einer unveränderten ESR-Apparatur unter gleichzeitiger Beobachtung von ESR-Signalen /52,53/.

Im Falle der $(\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Proben erwies es sich als zweckmäßig, das Mischungsverhältnis derart zu wählen, daß die Kristalldiodenstromänderungen während eines Redoxzyklus' bequem auf einem einfachen Anzeigeinstrument abgelesen werden konnten. Dabei gilt innerhalb des Proportionalbereichs von Diodenstrom(I_{cc}) und absorbiertener Mikrowellenleistung gleichzeitig eine Proportionalität von Diodenstrom- und Hochfrequenzleitfähigkeitsänderungen /53,54/.

Zunächst sei eine Bemerkung zum Ziel der im Folgenden beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen vorausgeschickt. Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit ist keinesfalls daran gedacht, quantitative Untersuchungen mit Hilfe der Leitfähigkeitsbestimmung durchzuführen. Der einzige Sinn dieser Experimente ist die Herstellung einer zeitlichen Verbindung zwischen dem Redoxverhalten der ESR-Linien, die auf Oberflächenzentren zurückzuführen sind (s.u.), mit demjenigen der Volumenphase des Cu-O-Systems ⁺.

Da die Messungen an Gemischproben durchgeführt wurden - sie enthalten nur ungeträgertes CuO - , kann man annehmen, daß größere Leitfähigkeitsänderungen mit der Volumenphase verbunden sind. Anders als bei den geträgerten Proben ist nämlich die Kupferoberfläche/g Cu bei $(\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Proben nur sehr gering. Damit ist der Anteil der Oberflächenatome im Vergleich zu denen in der Volumenphase außerordentlich klein. Aus diesem Grund wird bei der Interpretation der Meßergebnisse von der Vorstellung ausgegangen, daß sich sowohl der zeitliche Beginn als auch das Ende der Volumenreaktion der Kupferphase aus dem Verlauf der Leitfähigkeit abschätzen lassen.

Die Untersuchung wird in drei Gruppen gegliedert, nämlich einmal die Bestimmung der Leitfähigkeit und der Elektronenspinresonanz während der Sauerstoffaufnahme bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, dann parallel zur Oxydation bei hohen Temperaturen bis 550°C und zuletzt während Reduktionen mit Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Alkohol.

Die Reaktionsbedingungen wurden den ESR-Messungen angepaßt, d.h. es herrschten i.a. hohe Reaktionsgasdrücke, oft bis zu 760 Torr, so daß nie Gleichgewichtsbedingungen innerhalb der Cu-O-Phase bestanden. Auf diese Weise kann der spezielle Verlauf der Leitfähigkeitskurven durchaus von dem Einfluß der Reaktionsgeschwindigkeiten geprägt sein. Es besteht z.B. die Möglichkeit, daß Reaktionszonen durch das Probenpulver oder die Cu-O-Volumenphase wandern.

b. Reaktionen bei Zimmertemperatur

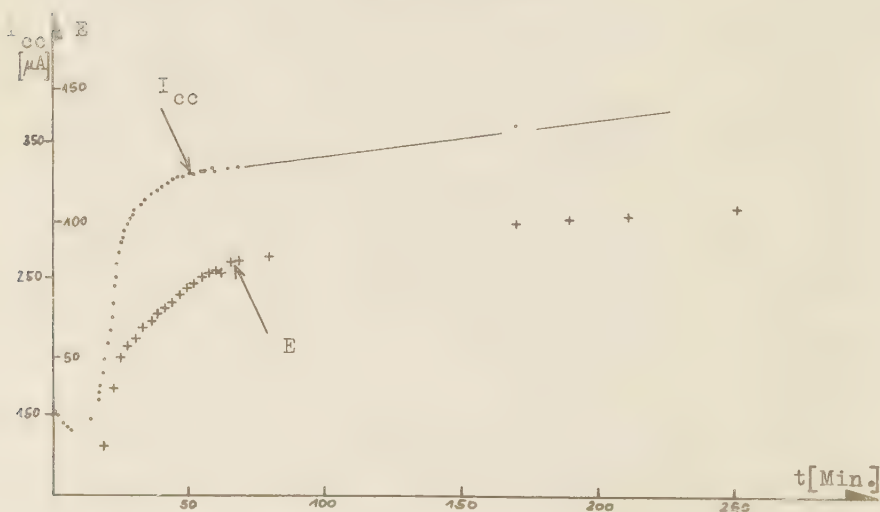


Abb. 20: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms I_{cc} und des Extremalabstands E von Signal A während einer Oxydation bei Zimmertemperatur in 760 Torr Luft

In Abb. 20 ist der Verlauf des Kristalldiodenstroms und der Intensität von A während einer Oxydation bei Zimmertemperatur in Luft von 760 Torr gezeigt.

Die kurze Anlaufperiode, in der sich I_{cc} zunächst verringert, wurde vor fast allen schnell ablaufenden, großen Leitfähigkeitsänderungen beobachtet. Sie fehlt bei entsprechend langsamen Reaktionen und dürfte auf Vorgänge zurückzuführen sein, die von der Reaktionsgeschwindigkeit abhängen.

Die darauf folgende starke Leitfähigkeitsabnahme ist gegenüber Evakuieren nahezu vollkommen reversibel und wird auf die Sauerstoffchemisorption an der Kupferoberfläche zurückgeführt. Sie ist mit einem charge-transfer-Schritt verbunden, da sich in der Verringerung der Leitfähigkeit wahrscheinlich die Abnahme der Leitungselektronendichte im Leitungsband des Kupfers spiegelt. Die Reversibilität dieses Vorgangs durch Evakuieren deutet darauf hin, daß zumindest ein Teil des Sauerstoffs nur schwach gebunden ist und leicht wieder desorbiert werden kann.

c. Oxydation bei hohen Temperaturen

Abb. 21 zeigt den typischen Verlauf der I_{cc} -Kurve während einer Oxydation mit Luft bei 500°C. Eine ähnliche Kurvenform findet man auch in allen anderen Fällen. Bei der Oxydation nimmt die Leitfähigkeit von Beginn an mit einer von Druck und Temperatur abhängenden Geschwindigkeit ab, durchläuft ein Minimum und steigt dann langsam wieder an.

Obwohl die hier benutzte Methode sehr grob ist und sicherlich nicht direkt mit Leitfähigkeitsmessungen an Filmen verglichen werden kann, erscheint es doch plausibel, die Verringerung der Leitfähigkeit auf eine Abnahme der Elektronenkonzentration im Leitungsband des Kupfers und den darauf folgenden Anstieg auf die Bildung von Kupferleerstellen und die dabei erzeugten Defektelektronen zurückzuführen /5, 9, 10/.



Abb. 21: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms während einer Oxydation bei 500°C in 5 Torr Luft; "↓": zu diesem Zeitpunkt wurde der Luftdruck erhöht;

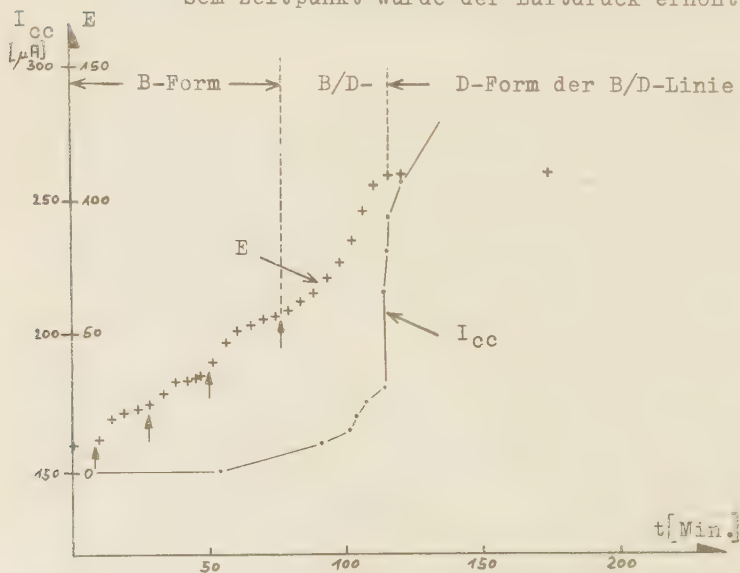


Abb. 22: Legende dazu s.u.

Abb. 22: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , und des Extremalabstands von Signal B/D, E, während einer Oxydation bei 450°C in Luft; "↑": zu diesem Zeitpunkt wurde der Luftdruck sprunghaft erhöht.

Da der Diodenstrom, wahrscheinlich wegen spontaner Umlagerungen innerhalb der Probe, meistens einige Male diskontinuierliche Sprünge machte, ist dem Anfangs- und Endwert der Leitfähigkeit keine besondere Signifikanz beizumessen. Jedenfalls scheint der Unterschied zwischen beiden im Vergleich zu den anderen Leitfähigkeitsänderungen gering zu sein.

Das eigentliche Interesse galt jedoch der Beobachtung einer zeitlichen Korrelation zwischen dem Verhalten der ESR-Signale und der Leitfähigkeit. In Abb. 22 sind gleichzeitig der Extremalabstand von B/D und I_{cc} in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. Durch die vertikalen, gestrichelten Linien sind die Bereiche verschiedener Linienform des B/D-Signals voneinander getrennt. In den schmalen mittleren Bereich fällt die B-D-Umwandlung. Damit kann man der Zeichnung entnehmen, daß das Entstehen von B ohne jede Leitfähigkeitsänderung (innerhalb der Meßgenauigkeit) vor sich geht. Dieses gilt auch für den Fall, daß B durch das Einwirken einer Alkoholatmosphäre gebildet wird (s.S. 66), Verhältnissen also, die kaum Volumenoxydation zulassen.

Gleichzeitig mit dem Beginn der Leitfähigkeitsänderungen - unabhängig von Temperatur und Luftdruck - wandelt sich B in D um. Von besonderer Bedeutung ist, daß D seinen stabilen maximalen Extremalabstand in jedem Fall vor Beginn größerer I_{cc} -Änderungen erreichte. Diese doppelte Korrelation von Beginn und Abschluß der D-Bildung mit I_{cc} besteht bei Signal A nicht. Die ersten Anzeichen von A sind zeitlich sehr schwer festzulegen, da sie zunächst durch die Überlagerung von D nicht in Erscheinung treten.

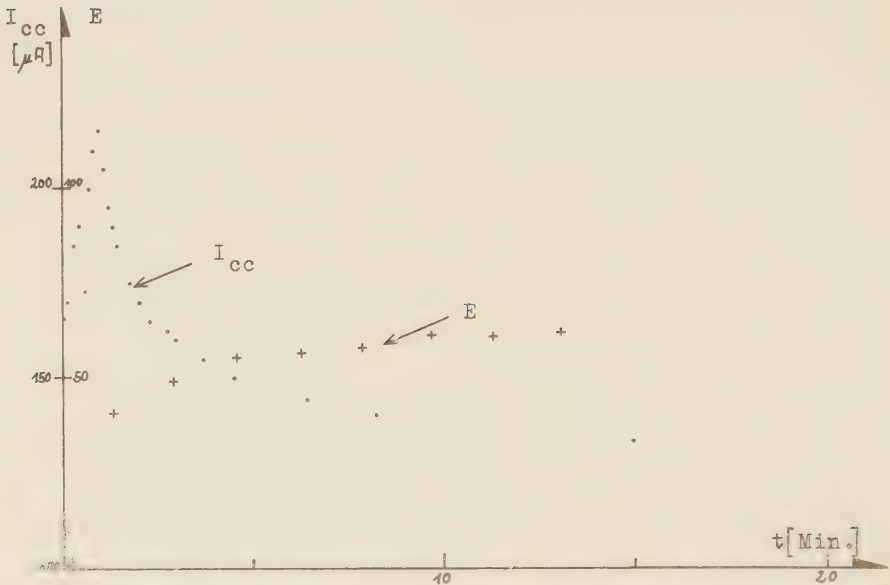


Abb. 23: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , und des Extremalabstands von Signal A, E, während einer schnellen Oxydation bei $450^{\circ}C$ in Luft

Bei $500^{\circ}C$ sind erste Anzeichen von A zeitlich ungefähr in der Mitte zwischen Beginn und Ende der D-Bildung zu erkennen. Bei tieferen Temperaturen verschiebt sich dieser Zeitpunkt in Richtung des Beginns der B-D-Umwandlung. In Abb. 23 ist am Beispiel einer sehr schnellen Oxydation bei $450^{\circ}C$ der Extremalabstand von A zusammen mit I_{cc} aufgetragen. Man erkennt, daß während der Oxydation Signal A sicher in keinem einfachen Zusammenhang mit dem speziellen Verlauf der Leitfähigkeit stehen kann.

d. Reduktion bei hohen Temperaturen

Auch bei der Reduktion mit H_2 bei Temperaturen über $300^{\circ}C$ wird das Verhalten von I_{cc} durch ein Widerstandsmaximum

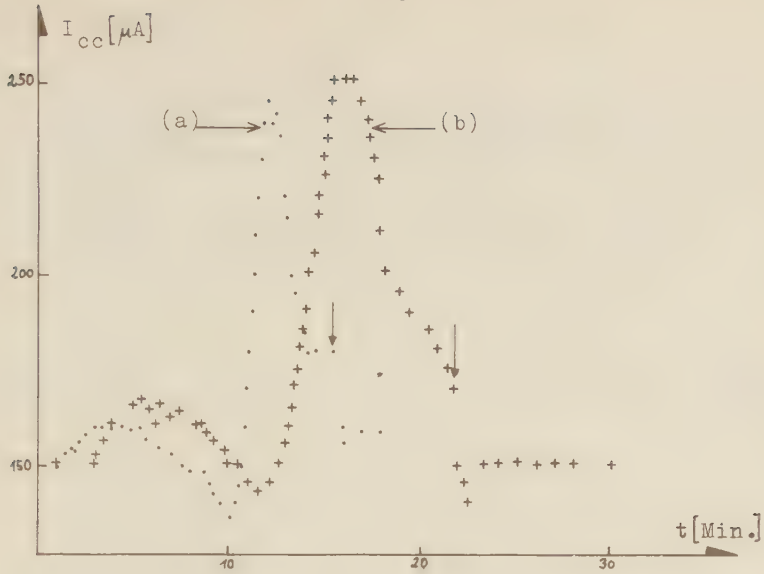


Abb. 24: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , während einer (a) Reduktion mit H_2 bei $700^\circ C$ und (b) einer Reduktion mit H_2 bei $600^\circ C$; "↓" = Druck-erhöhung.

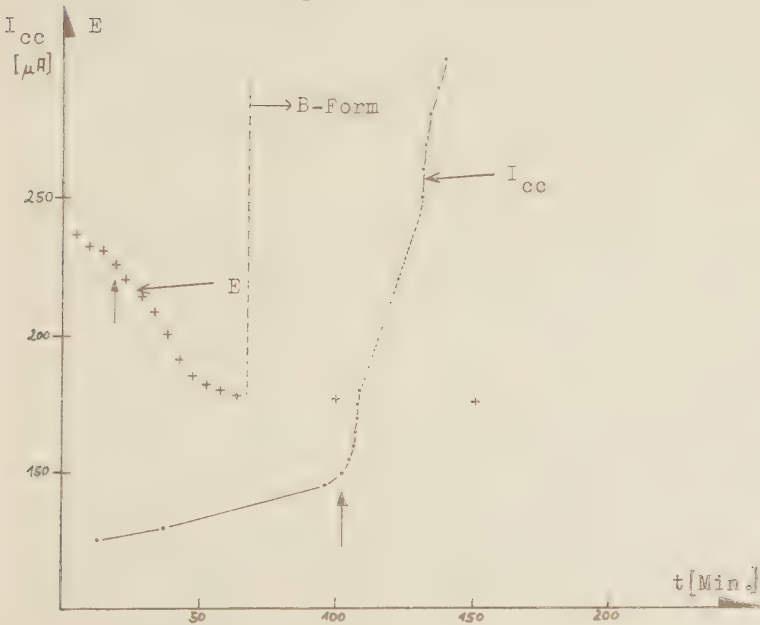


Abb. 25: Legende s.u.

Abb. 25: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , und des Extremalabstands von B/D, E, während einer Reduktion bei 450°C mit H_2 ; "↑" = Erhöhung des H_2 -Druckes; durch eine vertikale gestrichelte Linie ist der Bereich der reinen B-Form der B/D-Linie von demjenigen der D-B-Umwandlung getrennt.

geprägt. Der Verlauf mit der Zeit ist typisch und bis auf den Zeitmaßstab unabhängig von Temperatur und Wasserstoffdruck.

In Abb. 24 sind zwei Reduktionen mit Wasserstoff von ca. 10 Torr dargestellt. Sie waren i.a. nur sehr schwer mit Hilfe des Diodenstroms zu verfolgen. Der auch von GARNER et al. /9/ beobachtete sog. embrittlement-Effekt ließ die I_{cc} -Anzeige über weite Bereiche der Reduktion oft äußerst instabil werden.

Interessant ist ein Vergleich mit den Ergebnissen von GARNER et al.. Die Autoren untersuchten die Leitfähigkeit einer CuO-Probe während einer H_2 -Reduktion in Abhängigkeit von der Zeit (vgl. S. 54). Wenn man bedenkt, daß die Schwankungen von I_{cc} bei langsamen Reduktionen nicht auftreten (s. Abb. 25), dann besteht eine erstaunliche Ähnlichkeit im Verhalten der Leitfähigkeit.

Wie bei der Oxydation besteht auch bei der Reduktion eine Korrelation zwischen den B/D-Signalen und der Leitfähigkeit. Abb. 25 zeigt ein anschauliches Beispiel. Die darin beschriebene Reduktion wurde bei niedrigem Wasserstoffdruck (ca. 0.5 Torr) begonnen. Bei dem ersten Pfeil wird dieser Druck auf 2 Torr erhöht. Gleichzeitig mit der geringfügigen Leitfähigkeitsänderung am Anfang der Reaktion verringert sich relativ schnell der Extremalabstand von D, und das ESR-Signal nimmt die B-Form an. Dieser Vorgang ist mit keiner erkennbaren Intensitätsverringering verbunden. Die Umwandlung ist immer schon abgeschlossen, wenn der Diodenstrom mit dem Durchlaufen des charakteristischen

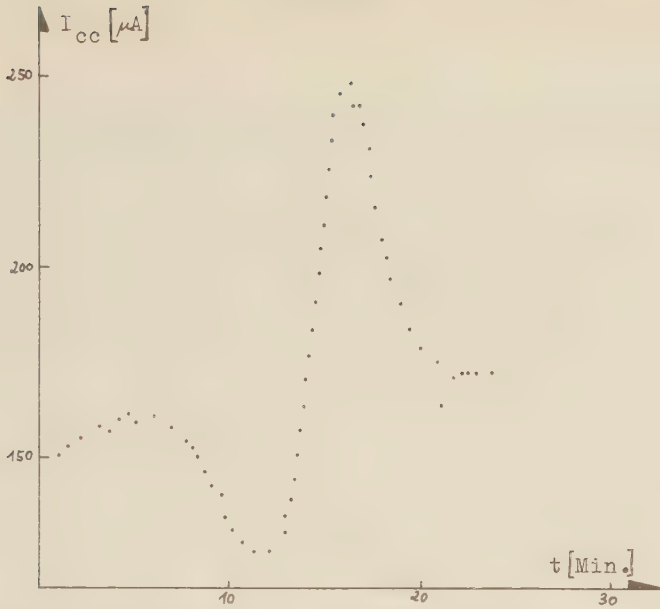


Abb. 26: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , während einer Reduktion mit Isopropanol bei 500°C

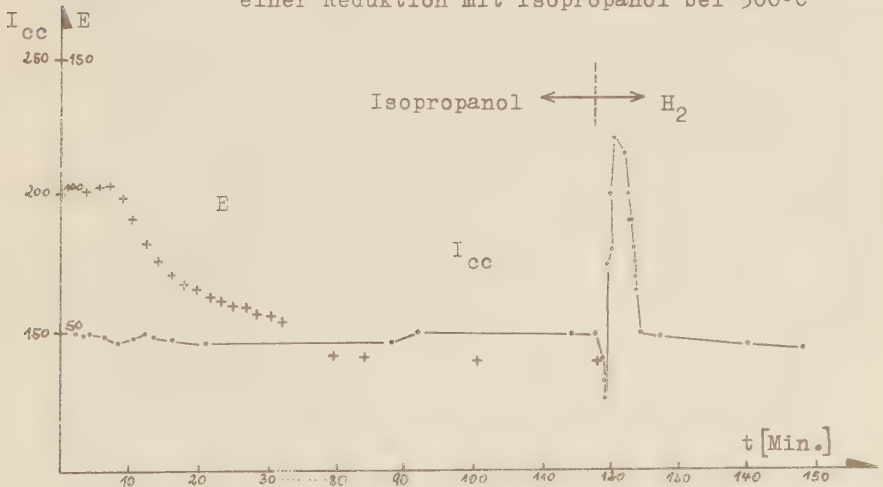


Abb. 27: Zeitlicher Verlauf des Diodenstroms, I_{cc} , und des Extremalabstands von Signal A, E, während einer Reduktion mit Isopropanol und ab " | " mit H₂ bei 300°C

Widerstandmaximums beginnt. Die Intensität von B bleibt lange Zeit im wesentlichen konstant und nimmt erst deutlich ab, wenn sich die Leitfähigkeit beim Fortgang der Reduktion wieder erhöht. Signal A zeigt keine sichtbare Korrelation mit dem Diodenstrom. Die Intensität von A verringert sich abhängig vom Reaktionsgasdruck und der Temperatur mit zeitlich abnehmender Geschwindigkeit. Dieser Vorgang erstreckt sich über den gesamten Zeitraum, in dem größere Leitfähigkeitsänderungen stattfinden.

Ein besonders anschauliches Beispiel für das Fehlen einer Korrelation von A und I_{cc} zeigt die Reduktion mit Alkohol bei 300°C (vgl. Abb. 27 und s.u.). In diesem Fall ist der überwiegende Teil der A-Zentren bereits reduziert, bevor größere Leitfähigkeitsänderungen eingetreten sind.

Zusätzlich wurden auch Reduktionen mit Kohlenmonoxid und Isopropanol an Hand von Leitfähigkeitsmessungen untersucht. In allen Fällen zeigten die $I_{cc}(t)$ -Kurven die gleichen Charakteristika wie bei der H_2 -Reduktion. Leichte Änderungen ergaben sich nur in dem Bereich, in dem schon bei Wasserstoffreduktionen der Verlauf von I_{cc} von der Reaktionsgeschwindigkeit abhing. In Abb. 26 ist eine Reaktion von Isopropanol mit einer oxydierten Probe bei 500°C dargestellt.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei einer Reduktion mit Isopropanol bei ca. 300°C. Bei dieser Temperatur ist offensichtlich keine vollständige Reduktion mit Alkohol (s. Abb. 27) möglich, da sich während der ganzen Zeit der Diodenstrom kaum änderte. Nur an der Intensitätsabnahme von Signal A und der ähnlich rasch verlaufenden Umwandlung von D in B ist zu erkennen, daß überhaupt eine Reduktion stattfindet. Wasserstoffzugabe mit Atmosphärendruck veranlaßt dann in wenigen Minuten den typischen Leitfähigkeitsverlauf während der Reduktion der Volumenphase, so daß anzunehmen ist, daß Alkohol bei 300°C Kupferoxid nur oberflächlich oder bis zu einem bestimmten Oxydationsgrad zu reduzieren vermag und daß die großen Widerstandsänderungen erst im weiteren Reduktionsablauf stattfinden.

5. Sonstige Meßergebnisse

a. H_2O

In besonders eindringlicher Weise haben Untersuchungen von PERI /26/ an Al_2O_3 vor Augen geführt, welchen Einfluß die Hydroxylgruppen- und Wasserkonzentration auf die katalytische Wirksamkeit oxidischer Katalysatoren besitzen können. Weiterhin ist bekannt, daß die sich jeweils ausbildende kristalline Phase des Aluminiumoxids entscheidend vom Wassergehalt abhängt.

Da die Möglichkeit bestand, daß sich diese Zusammenhänge auch im Verhalten der ESR-Signale spiegeln, wurde der Einfluß einer Wasseratmosphäre bei verschiedenen Temperaturen auf Al_2O_3 -, CuO/Al_2O_3 - und $(CuO+Al_2O_3)$ -Proben mit Hilfe der Elektronenspinresonanz untersucht.

Die Meßergebnisse sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt:

- (1) Läßt man bei hohen Temperaturen (z.B. $500^{\circ}C$) eine H_2O -Atmosphäre auf reduzierte Kupferproben einwirken, dann bildet sich innerhalb weniger Minuten Signal B. Seine Intensität nimmt rasch zu und erreicht bald einen maximalen Wert. Dieser entspricht demjenigen einer langsamen Sauerstoffoxydation bei Beginn der B-D-Umwandlung (s. Abb. 18).
- (2) Es bildet sich in keinem Fall D.
- (3) Sehr langes Einwirken einer H_2O -Atmosphäre läßt auch C entstehen.
- (4) Die durch Wasser hervorgerufene Bildung von B gelingt nicht bei Temperaturen unterhalb von ca. $360^{\circ}C$.
- (5) Evakuieren bei $500^{\circ}C$ hat innerhalb von 60 Minuten keinen Einfluß. Die gleiche Behandlung bei $700^{\circ}C$ ruft nur die Sintererscheinungen hervor, die die Probe auch im reduzierten Zustand zeigen würde. Sie sind gegenüber einer erneuten Wasserzugabe irreversibel.
- (6) Wenn sich B allein durch die Einwirkung von Wasser gebildet hat, findet innerhalb weniger Minuten bei

mehreren Torr H_2 und $500^\circ C$ eine vollständige Reduktion der B-Zentren statt. Dies gilt auch für Gemischproben, bei denen die B-Intensität unter den gleichen Reduktionsbedingungen nach einer zuvor erfolgten Oxydation mit Luft weit über 30 Minuten nahezu unverändert blieb.

- (7) B kann auch bei Al_2O_3 - und $(CuO+Al_2O_3)$ -Proben allein durch Wasser erzeugt werden. Bei den Gemischproben besitzt das Signal eine Intensität, die nicht allein auf die Aluminiumoxidphase zurückzuführen ist.
- (8) Eine Wasseratmosphäre hat bei Gemischproben und geträgerten Proben mit hoher Kupferkonzentration keinen Einfluß auf das D-Signal. Auch A bleibt bis auf eine geringfügige Linienbreitenverringerng unverändert. Nur bei CuO/Al_2O_3 -Proben mit sehr geringer Kupferkonzentration (0.1 Gew.% Cu) bewirkt Wasserdampf bei $500^\circ C$ eine D-B-Umwandlung.

Die wichtigsten Reaktionen wurden mit deuteriertem Wasser wiederholt. Es konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

b. Alkohol, Pyridin, Propylmercaptan

Wegen seiner dem Wasser in vieler Hinsicht ähnlichen Eigenschaften wurde auch der Einfluß von Alkohol auf die CuO/Al_2O_3 - und $(CuO+Al_2O_3)$ -Proben untersucht.

- (1) Bei einer Probentemperatur von $500^\circ C$ bewirkt Isopropanol das rasche Verschwinden von A innerhalb von 20-30 Minuten und eine entsprechend schnelle Umwandlung von D in B. Danach bleibt die B-Linienform unverändert. Auch die Intensität ändert sich während mehrerer Stunden nicht, obwohl die Leitfähigkeitsmessungen zeigen, daß bei dieser Temperatur die CuO -Volumenphase vollständig reduziert wird (s. Abb. 26).
- (2) Bei $300^\circ C$ ergibt sich - im Gegensatz zu den Leitfähigkeitsexperimenten (vgl. S.64) ein ganz ähnliches Bild. Ein Unterschied liegt nur in der Zeitdauer der

Reaktion. Abb. 27 verdeutlicht, daß A nun sehr viel langsamer an Intensität verliert.

- (3) Bei vollständig reduzierten Proben zeigt Alkohol bei 500°C die gleichen Eigenschaften wie Wasser. B bildet sich innerhalb einer vergleichbaren Zeit bis zur maximalen Intensität.

Die Intensitäten von B nach erfolgter Reduktion mit Alkohol und nach dem Entstehen durch Alkoholeinwirkung sind gleich.

- (4) Bei hohen Temperaturen ($> 400^{\circ}\text{C}$) entsteht bald ein sehr schmales, u.U. recht intensives Signal beim g-Faktor des freien Elektrons, das alle Eigenschaften der von MILLER /51/ beschriebenen Kohlelinie zeigt. Die Bildungsgeschwindigkeit ist temperatur- und die erreichte Intensität natürlich noch zeitabhängig. Das Signal verschwindet rasch in Luft bei 700°C .

- (5) Alle hier geschilderten Ergebnisse gelten in gleicher Weise für Methanol, Äthanol und Isopropanol.

Pyridin und Propylmercaptan besitzen bei der Proben temperatur von 500°C eine vergleichbare reduktive Wirkung. Auch in einer Pyridinatmosphäre gelingt rasch (20-30 Minuten) eine Reduktion der Cu-O-Phase, das Verschwinden von A und die Umwandlung von D in B. Innerhalb von 60 Minuten blieb die Intensität von B auf ihrem maximalen Wert.

Bei reduzierten Proben konnte mit Hilfe von Pyridin innerhalb von 60 Minuten bei keiner Temperatur zwischen 20 und 700°C ein Signal erzeugt werden.

Im Unterschied zu den Alkoholen und Pyridin verringerte sich bei einer Reduktion in einer Mercaptanatmosphäre bei 500°C auch die Intensität von B. Das Signal verschwand innerhalb von ungefähr 30 Minuten vollständig.

Durch Einwirken von Mercaptan entstand bei reduzierten Proben zwischen 20 und 700°C kein Signal.

Natürlich gilt hier wie auch bei Pyridin die Einschränkung, daß sich bei genügend hohen Temperaturen die Kohlelinie bildet.

c. Abhängigkeit von der Kupferkonzentration

An dieser Stelle werden Eigenschaften der ESR-Signale zusammengefaßt behandelt, die von der Konzentration des Kupferoxids auf dem Al_2O_3 -Träger abhängen. Sie wurden teilweise bereits an anderer Stelle erwähnt.

- (1) Die relative Intensität von Signal A wächst entsprechend dem Dispersionsgrad des Kupfers (also mit sinkender Kupferkonzentration) /26/. Dabei sinkt gleichzeitig die Linienbreite des Signals.
- (2) Das Gleiche gilt auch für B/D. Die spezielle Art der Abhängigkeit konnte jedoch nicht bestimmt werden, da die Intensität dieses Signals zu stark von den Vorbehandlungsbedingungen abhängen, die nicht genügend genau kontrolliert werden konnten.
- (3) Die Sauerstoffaffinität von B/D steigt deutlich mit Verringerung der Kupferkonzentration. Das erkennt man daran, daß sich B/D bei sehr niedrigem Kupfergehalt (0.5 Gew.% Cu) schon bei einem Luftdruck von 0.005 Torr bildet, während dafür z.B. bei massiven (Gemisch-) Proben ungefähr 0.5 Torr benötigt werden. Dazwischen gibt es einen kontinuierlichen Übergang, dessen Verlauf jedoch nicht quantitativ bestimmt wurde. Gleichzeitig zeigt der zur B-D-Umwandlung erforderliche Mindestluftdruck (ca. 0.5 Torr) keine meßbare Konzentrationsabhängigkeit. Dieses Verhalten führt dazu, daß man bei Proben mit geringer Kupferkonzentration die Erzeugung der B/D-Zentren und die B-D-Umwandlung bei Oxydationen mit niedrigem Luftdruck getrennt voneinander beobachten kann, während bei massiven Proben beide Vorgänge immer gleichzeitig verlaufen.

In dem gleichen Zusammenhang sollte noch einmal erwähnt werden, daß bei reinem Al_2O_3 die D-B-Umwandlung bereits durch Evakuieren erfolgt, bei Proben mit sehr geringer Kupferkonzentration (0.5 Gew.%) durch H_2O ,

während bei höherem Kupfergehalt beides keinen Einfluß besitzt.

- (4) Der Vakuumeffekt (s.S.44) wurde bei Proben mit 1 Gew.% Kupfer beobachtet, jedoch nicht bei Gemischproben.

d. CuO/SiO_2 , CuO/MgO , CuO/TiO_2 , CuO+TiO_2

Um den Einfluß des Trägers auf die Ausbildung der verschiedenen Signale besser beurteilen zu können, wurden auch Redoxzyklen an den oben genannten Substanzen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz durchgeführt.

Wegen der im Vergleich zu $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ -Proben i.a. wesentlich komplizierteren Spektren wurde auf eine genaue Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Kurz erwähnt seien nur die folgenden Ergebnisse:

- (1) Die am System CuO/SiO_2 beobachteten Signale entsprachen genau denjenigen von $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Es wurde sogar eine Andeutung von C gefunden. Anders als bei den Messungen von EROFEEV /22/ konnte eindeutig Signal A identifiziert werden. Die B/D-ähnliche Linie zeigte die gleichen Charakteristika wie bei den auf Al_2O_3 geträgerten Proben. Die B-D-Umwandlung gelang schon durch Wasserrückgabe. Der Grund dafür, daß EROFEEV et al. keine Linien an diesem System fanden, dürfte an der im Vergleich zu den $\text{CuO/Al}_2\text{O}_3$ -Proben wesentlich geringeren Intensität aller Signale liegen.
- (2) Die CuO/MgO - und CuO/TiO_2 -Proben zeigten ein sehr kompliziertes Spektrum. In beiden Fällen konnten neben sehr intensiven, für die jeweilige Probe spezifischen Signalen auch B/D- und A-ähnliche Linien erkannt werden.
- (3) Die ESR-Messungen an (CuO+TiO_2) -Proben brachten bis auf relativ schwache Linien, die vom TiO_2 herrührten, die gleichen Ergebnisse wie die $(\text{CuO+Al}_2\text{O}_3)$ -Proben.

e. Messungen mit Hilfe der Infrarotspektroskopie

Nachdem die ESR-Experimente ergeben hatten, daß sich B und C durch Wasser bzw. Alkohol erzeugen lassen, lag die Vermutung nahe, daß diese Linien in einem direkten Zusammenhang mit H_2O - oder OH-Gruppen auf der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche stehen. Zur Untersuchung solcher adsorbierter oder gebundener Gruppen bieten sich IR-Messungen an. Sie haben zudem noch den großen Vorteil, daß Al_2O_3 inzwischen mit dieser Methode eingehend untersucht worden ist.

Die Lage und Anzahl der OH- und H_2O -Banden sind sehr genau bekannt. Damit war die Möglichkeit gegeben, die durch die Trägerung des CuO hervorgerufenen Veränderungen der Al_2O_3 -Oberfläche zu beobachten.

Der Hauptzweck dieser Experimente war die Beantwortung der Frage, ob eine oder mehrere der auf den geträgerten Proben beobachteten Banden Eigenschaften spiegeln, die mit denen der B- und D-Zentren übereinstimmen. Ein einfaches Kriterium hierzu ist z.B. die Tatsache, daß sich die Intensität von B/D und C durch die Ausführung eines ersten Redoxzyklus erheblich steigert.

Es wurde versucht, die Redoxzyklen unter den gleichen Bedingungen und an denselben Proben wie bei den ESR-Experimenten durchzuführen. Als Reaktionsgase dienten Wasserstoff und Sauerstoff. Damit waren, abgesehen von eventuellen Verunreinigungen, nur Wasser- und Hydroxylbanden zu erwarten.

Die in diesem Zusammenhang aufschlußreichsten IR-Untersuchungen an reinen bzw. mit Wasser belegten Al_2O_3 -Oberflächen wurden von PERI und Mitarbeitern /26/ durchgeführt. Bei ungetrockneten Proben ergaben sich Banden bei 3300 und 1650 cm^{-1} , die auf Streck- und Biegeschwingungen von adsorbiertem, molekularem Wasser zurückzuführen sind. Evakuieren bei höheren Temperaturen (400°C) führt zu einer Desorption dieses Wassers und läßt mehrere benachbarte Banden bei ungefähr 3700 cm^{-1} sichtbar werden. Erst nach

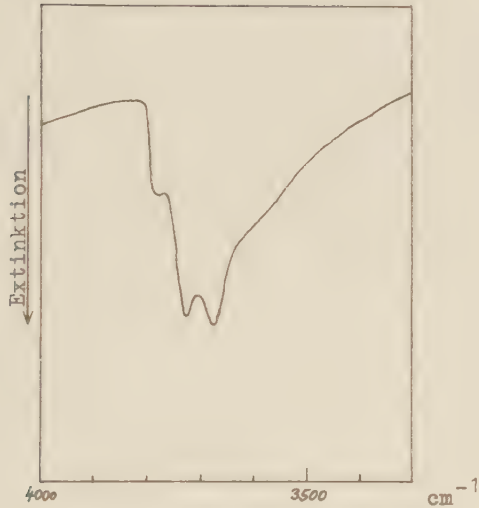


Abb. 28: IR-Extinktion einer $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe mit 0.5 Gew.% Kupfer im Frequenzbereich der OH-Banden

Evakuieren bei 700°C sind diese Banden relativ gut aufgelöst. Drei Hauptbanden liegen bei 3698, 3737 und 3795 cm^{-1} .

Die IR-Messungen wurden mit einem Spektralphotometer vom Typ 225 der Firma Bodenseewerk Perkin-Elmer&Co. GmbH, Überlingen/Bodensee ausgeführt. Das Kuvettensystem und der Probenträger sind an anderer Stelle beschrieben /55/. Das Verfahren zur Herstellung von Preßlingen aus dem Probenpulver wurde aus derselben Arbeit übernommen.

Als Trägersubstanz diente das auch bei den ESR-Experimenten benutzte Aluminiumoxid der Firma DEGUSSA, Hanau, vom Typ P110C1. Es wurden reines Al_2O_3 und $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben mit 0.5, 2 und 10 Gew.% Kupfer untersucht.

Die IR-Spektren von reinem Al_2O_3 zeigten nur die von PERI et al. schon beschriebenen Banden. Nach längerem Erhitzen auf über 500°C sind deutlich die drei OH-Banden zu erkennen (s. Abb. 28).

Bei genügend hohen Temperaturen bestand kein Unterschied zwischen einer Probenbehandlung mit Sauerstoff oder Wasserstoff. Die Intensitäten und Intensitätsverhältnisse waren nahezu ausschließlich von der Temperatur abhängig, der die Proben ausgesetzt worden waren.

Nur bei tiefen Temperaturen (bis ca. 200°C) konnte durch H_2 -Reaktion mit der Probe eine je nach Temperatur unterschiedlich intensive Ausbildung der Wasserbanden beobachtet werden.

Auch bei den mit CuO geträgerten Proben ergaben sich weder durch die Trägerung noch durch die Redoxbehandlung neue Banden. Allein die Auflösung der drei OH-Banden wurde mit steigendem Kupferoxidgehalt geringer, wobei sich gleichzeitig die Intensitätsverhältnisse zu Gunsten der von PERI et al. mit C bezeichneten Bande verschoben.

Das Ergebnis dieser IR-Untersuchungen ist also negativ. Es konnten unter den Bedingungen, die denen der ESR-Experimente entsprachen, keine neuen Banden beobachtet werden, die ein ähnliches Verhalten wie Signale E/D zeigen. Bei den auftretenden, bereits bekannten Banden wurden keine signifikanten Frequenzverschiebungen festgestellt.

IV. Diskussion

In der nun folgenden Diskussion der experimentellen Ergebnisse wird versucht, mit Hilfe der beobachteten ESR-Signale Aufschlüsse über das Redoxverhalten von Kupferoxid auf Trägern zu erhalten. Dabei wird sich herausstellen, daß dies zum großen Teil ohne die Kenntnis der expliziten Struktur der paramagnetischen Zentren möglich ist. Aus diesem Grund wird erst im letzten Teil der Diskussion die eigentliche Identifizierung der Linien B-D vorgenommen.

Zunächst soll auf die wechselseitige Korrelation der vier Zentren eingegangen werden. Anschließend wird ihr Zusammenhang mit später genauer beschriebenen CuO-Phasen an der Al_2O_3 -Oberfläche untersucht und erst daraufhin das Verhalten dieser Phasen während der Redoxzyklen und anderer Experimente behandelt werden.

1. Korrelation zwischen den ESR-Signalen

Hinsichtlich ihrer Korrelation untereinander kann man die Signale A, B, C und D in zwei Gruppen einteilen, eine nämlich, die durch A allein gebildet wird und die andere, in der die in ihrem Verhalten sehr ähnlichen Linien B, C und D zusammengefaßt werden und die nun als erste behandelt werden soll.

Die Verwandtschaft der Signale B, C und D gründet sich vor allem auf die folgenden gemeinsamen Eigenschaften:

- (1) Ihre Intensität vergrößert sich außerordentlich stark nach Durchführung eines 1. Redoxzyklus.
- (2) Die Linienbreite verringert sich erheblich bei Erhöhung der Proben temperatur.
- (3) Die Intensität folgt nicht dem Curie-Gesetz. Die Signale verschwinden innerhalb eines sehr engen Temperaturbereichs bei 600°C .

B und C nehmen in dieser Gruppe eine Sonderstellung ein, da sich die beiden Zentren bei allen Experimenten in ihrem Redoxverhalten als völlig gleichartig erweisen. Unterschiedlich sind neben der Linienform und -lage nur die Entstehungsgeschwindigkeiten (s.S.38). Darüber hinaus besteht die Einschränkung, daß C offenbar an die Anwesenheit von Al_2O_3 gebunden ist und nie bei reinem CuO -Pulver beobachtet werden konnte. Abgesehen hiervon scheint sich C unter genau den gleichen Bedingungen bilden zu können wie B, nur mit einer i.a. beträchtlichen zeitlichen Verzögerung. Vor allem Temperatur und Wassergehalt der Atmosphäre über der Probe haben einen großen Einfluß auf die Intensität und den Zeitpunkt, an dem sich C zu bilden beginnt.

Da dies Bedingungen sind, unter denen leicht Umwandlungen der Kristallphase des Al_2O_3 möglich sind, erscheint es denkbar, daß B und C von dem gleichen paramagnetischen Zentrum herrühren, wobei C jedoch mit der Ausbildung einer speziellen kristallinen Phase der Al_2O_3 -Oberfläche verbunden ist.

Da jedoch nur B/D bei reinem Kupferoxid auftritt, soll im Folgenden allein von den Zentren A, B und D die Rede sein und C nur noch in wenigen Ausnahmefällen erwähnt werden.

Anders als bei B und C unterscheiden sich die Linien B und D äußerlich kaum. Sie besitzen eine ähnliche Linienform und innerhalb der hier möglichen Meßgenauigkeit auch den gleichen g-Faktor (Abb.10). Neben der größeren Asymmetrie von B können die beiden Signale nur durch ihre Linienbreite äußerlich unterschieden werden.

Dieses wird allerdings dadurch erschwert, daß während der Redozyklen beliebige Mischformen der beiden Linien auftreten.

Zunächst erhebt sich hier die Frage, mit welcher Berechtigung man überhaupt von zwei verschiedenen Zentren sprechen kann, oder ob es nicht angebracht ist, von einem

Zentrum auszugehen, das im Verlauf der Redoxbehandlung gewisse Veränderungen erfährt, die sich dann auch in dem dazugehörigen ESR-Signal niederschlagen.

Zur Beurteilung dieses Problems seien einige Argumente, die sich jeweils auf eine der beiden Interpretationsmöglichkeiten beziehen, einander gegenübergestellt. An den Anfang werden Beispiele gestellt, die gut durch ein unterschiedliches Redoxverhalten von E- und D-Zentren erklärt werden könnten.

- (1) Zunächst sei an die mit den Abb. 12, 13, 26 zusammenhängenden Ergebnisse erinnert, bei denen sich herausgestellt hatte, daß man sowohl bei der Reduktion als auch bei der Oxydation zwei kinetische Bereiche unterscheiden kann. In einem Bereich liegt jeweils die reine B-Linienform vor, während der andere mit dem Übergang von der B- zur D-Linie (bzw. bei der Reduktion umgekehrt) zusammenfällt.
- (2) D steht bei den Hochfrequenzleitfähigkeitsmessungen in einer völlig anderen Beziehung zu den Diodenstromänderungen als B (s.S.59, 62).
- (3) Während einer Alkoholreduktion bei 500°C macht D in kurzer Zeit der B-Linienform Platz. Außerdem läßt sich nur B durch Wasser und Alkohol erzeugen (vgl. S. 66).
- (4) Auch die Ergebnisse im Zusammenhang mit der unvollständigen Oxydation weisen darauf hin, daß die Grenzformen B und D des Signals B/D deutlich unterscheidbare Redoxeigenschaften widerspiegeln.

Trotzdem sprechen unübersehbare Gründe dafür, daß beide Signale den gleichen Ursprung haben.

- (1) Dazu gehören einmal die charakteristischen gemeinsamen Eigenschaften aller in dieser Gruppe zusammengefaßten Ligian (s.S.73). Zusätzlich entstehen B und D im Gegensatz zu C bei reinen CuO-Proben.
- (2) Weiterhin fällt auf, daß bei keiner der vielen

- teilweise sehr unterschiedlichen - Proben eines der beiden Signale beobachtet wurde, ohne daß das andere unter geeigneten Reaktionsbedingungen auch auftrat.

- (3) Die enge Verbindung zwischen beiden Zentren geht sogar so weit, daß bei der Oxydation zwar die sog. B-Linie "verschwindet", jedoch immer - völlig unabhängig z.B. von der Reaktionsgeschwindigkeit oder der Temperatur - gleichzeitig mit dem "Entstehen" der Linie D (das gleiche gilt in umgekehrter Reihenfolge für die Reduktion). Es konnte in keinem Fall beobachtet werden, daß etwa der Extremalabstand von B abnahm, bevor er durch die Bildung von D wieder wuchs.
- (4) Die deutlichsten Hinweise für den Zusammenhang der beiden Zentren stammen von quantitativen Vergleichen der Intensitäten von B und D an Gemischproben. Dabei hatte sich herausgestellt, daß nicht nur die Anzahl der B- und D-Zentren innerhalb der Meßgenauigkeit gleich ist, sondern daß auch während der Umwandlung der beiden Linienformen ineinander die Intensität des Summensignals unverändert bleibt.

Auf Grund dieser Ergebnisse erscheint die Annahme plausibel, daß B und D auf ein gemeinsames Zentrum zurückzuführen sind. Damit ist das Bild der Umwandlung z.B. eines B-Zentrums in ein D-Zentrum zu ersetzen durch das Bild des Übergangs der gemeinsamen paramagnetischen Spezies von einem Zustand in einen anderen.

Dieses muß man sich vor Augen halten, wenn der Einfachheit halber auch im weiteren Verlauf der Diskussion von der B- und D-Linie die Rede sein wird.

Die durch Evakuieren veranlaßte Umwandlung von D in B bei reinem Aluminiumoxid (s.S.49) läßt es als kaum möglich erscheinen, daß die beiden Linien mit zwei Oxydationsstufen des gemeinsamen Zentrums verbunden sind. Vielmehr scheint der Sauerstoffgehalt der Umgebung von entscheidendem Einfluß zu sein, welche Linienform von B/D sich jeweils ausbildet (vgl. S.84).

Das einheitliche Redox- und Sinterverhalten spricht deshalb dafür, daß alle B/D-Zentren mit einer gemeinsamen Phase der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben verknüpft sind.

Während die Linie B/D offenbar mit einer später noch genauer zu beschreibenden Phase der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben verbunden ist, erscheint es gesichert, daß A in keinem direkten Zusammenhang mit den anderen Zentren steht.

Dazu seien die folgenden Argumente aufgeführt:

- (1) Im Gegensatz zu den B/D-Zentren ist die Bildung von A an die Aufbringung des Kupferoxids auf einen Träger gebunden.
- (2) Außerdem zeigt das A-Zentrum völlig andere Sinter-eigenschaften (vgl. S.46) und eine nur geringe Korrelation (vgl. S.60) mit den Leitfähigkeitsveränderungen des CuO während der Durchführung von Redoxzyklen.
- (3) Die Unabhängigkeit der beiden Liniengruppen wird besonders anschaulich an den Gemischproben bewiesen, bei denen sich zunächst keine A-Zentren, wohl aber B/D-Zentren bilden und A erst durch Sintern in Luft entsteht. Sintern jedoch vermindert bei diesen Proben die Intensität von B/D erheblich.
- (4) Auch die bei ungefähr dem gleichen Mindestluftdruck einsetzenden B-D-Umwandlung und A-Bildung können kaum als Anzeichen einer Verknüpfung der beiden Zentrenarten gewertet werden, da selbst in diesem Fall einige Unterschiede zu erkennen sind, so z.B. die geringe Verschiebung der jeweiligen Mindestdrucke relativ zueinander in Abhängigkeit von der Temperatur oder dem CuO-Gehalt der Proben.

Alles das vermittelt den Eindruck, daß die Linien B/D und A nicht nur mit verschiedenen paramagnetischen Spezies, sondern auch mit unterschiedlichen "Phasen" im Innern oder an der Oberfläche der untersuchten Proben verbunden sind.

2. Beziehung der Signale zu den verschiedenen Phasen der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben

Bei den geträgerten Proben erhebt sich nun die Frage, ob die Linie B/D auf das Aluminiumoxid oder eine Cu-O-Phase zurückzuführen ist.

Es ist zunächst verwirrend, daß B/D bei reinem Al_2O_3 zu beobachten ist. Dennoch sprechen einige Ergebnisse dafür, daß die B/D-Zentren bei geträgerten Proben mit der Cu-O-Phase verbunden sind.

- (1) Dazu gehören einige Eigenschaften dieser Zentren, die eindeutig vom Kupfergehalt der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben beeinflusst werden (vgl.S.68). Insbesondere sei daran erinnert, daß die Intensität von B/D durch das Aufbringen des Kupferoxids erheblich ansteigt.
- (2) Als das weitaus wichtigste Argument dafür, daß das bei $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben beobachtete Signal nahezu ausschließlich auf die Kupferphase zurückzuführen ist, wird die Tatsache angesehen, daß B/D bei reinem CuO bzw. Cu_2O (nach der Oxydation) mit einer fast um zwei Zehnerpotenzen höheren Intensität als bei Al_2O_3 entsteht.
- (3) Zusätzlich muß man berücksichtigen, daß die vom Al_2O_3 herrührende Linie gegenüber dem Vakuum (s.S.49) ein Verhalten zeigt, welches sie deutlich von der des reinen Kupferoxids abhebt, während die B/D-Zentren bei $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und CuO-Proben weitgehend identische Eigenschaften besitzen. Ausnahmen findet man nur bei Sinterexperimenten, die sich jedoch, wie in einem späteren Teil der Diskussion noch gezeigt werden wird, durch die charakteristischen Unterschiede zwischen geträgertem und ungeträgertem CuO erklären lassen (vgl.S.105). Verständlich ist auch, daß diese Aussagen nicht für Proben mit extrem niedrigem Kupfergehalt gelten (s.S.68).
- (4) In diesem Zusammenhang sei auf die ESR-Messungen an

CuO/SiO_2 - bzw. auch an CuO/MgO - und CuO/TiO_2 -Proben hingewiesen, bei denen eindeutig Linien mit B/D-Charakter beobachtet werden konnten (s.S.69), obwohl sie kein Al_2O_3 enthielten.

Nun erhebt sich die Frage, mit welcher Cu-O-Phase die B/D-Zentren verbunden sind.

- (1) Die Identität der Eigenschaften der Zentren B/D bei geträgertem und ungeträgertem CuO ist zugleich ein erster Hinweis darauf, daß diese mit einer massiven CuO-Phase[†] zusammenhängen.
- (2) Eine weitere Unterstützung erhält diese Vorstellung durch die Experimente, bei denen gleichzeitig die Mikrowellenleitfähigkeit und die Elektronenspannresonanz beobachtet wurden. Die enge Korrelation zwischen den Ergebnissen dieser beiden Meßmethoden, von denen sich die erste auf die massive CuO-Phase bzw. deren Oberfläche bezieht, und die vollkommene Gleichheit der Ergebnisse der ESR bei geträgerten und ungeträgerten Proben deuten anschaulich darauf hin, daß die B/D-Zentren mit dieser Phase verknüpft sind.
- (3) Eine zusätzliche Bestätigung findet dieser Sachverhalt durch die Experimente im Zusammenhang mit der unvollständigen Oxydation und den Sinterphänomenen.

Die B/D-Zentren befinden sich an der Oberfläche der Cu-O-Phase. Dafür sprechen die folgenden Gründe:

- (1) Das bei reinen Al_2O_3 -Proben beobachtete Verschwinden von D beim Evakuieren des Probenraums ist sicherlich direkt mit einer Sauerstoffdesorption verbunden. Da dieser Vorgang so schnell verläuft, daß Diffusionsprozesse ausgeschlossen werden können, müssen in

[†] Auch bei den geträgerten Proben mit geringem Kupfergehalt existiert noch eine massive Cu-O-Phase in Form von sog. Mikrokristallen. Dies konnte mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen gezeigt werden /3, 58/.

diesem Fall die mit D und damit auch mit B verknüpften Zentren direkt an der Oberfläche liegen.

- (2) Doch auch bei den $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und CuO -Proben, die diesen Effekt nicht zeigen, existieren sichere Hinweise, daß dort die B/D-Zentren ebenfalls an der Oberfläche liegen. Ein Beispiel hierfür ist die bei genügend hohen Temperaturen allein durch Wasser bzw. Alkohol hervorgerufene Oxydation von B/D. Dies sind Bedingungen, die eine Volumenreaktion des Kupfers unwahrscheinlich erscheinen lassen.
- (3) Auch die außerordentlich rasche Bildung von B bei gleichzeitigem Fehlen jeder Leitfähigkeitsänderung weist darauf hin, daß keine Volumenreaktion stattgefunden hat.
- (4) Eine weitere Bestätigung bedeutet die Tatsache, daß D bei Gemischproben bei genügend hohem Luftdruck (einigen Torr) mit einer Geschwindigkeit die maximale Intensität erreicht, die weit größer ist als die Oxydationsgeschwindigkeit der Volumenphase, die sich in den Leitfähigkeitsänderungen spiegelt.
- (5) Weitere Hinweise für die Richtigkeit dieses Sachverhalts kann man von Experimenten erwarten, bei denen sich die CuO -Oberfläche relativ oder absolut ändert. Ein Beispiel für den ersten Fall ist die relative Zunahme der Anzahl der B/D-Zentren, bezogen auf den Kupfergehalt der Probe, mit dem Dispersionsgrad des CuO auf der Al_2O_3 -Oberfläche (s.S.30). Auch die starke irreversible Intensitätsverringerung von B/D durch Sintern der Gemischproben muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, ebenso wie die stufenweise Intensitätsvergrößerung der Linie nach anschließender mehrmaliger Durchführung von Redoxzyklen. Eine solche Behandlung führt nach /9/ zu einer Oberflächenvergrößerung der CuO -Phase.

Alle diese Experimente zeigen, daß sich parallel zu Veränderungen der CuO -Oberfläche auch Veränderungen

der Intensität der B/D-Linien ergeben. Sie stehen im Einklang mit der Deutung, daß sich die dazugehörigen Zentren an der CuO-Oberfläche befinden.

Allerdings konnte keine Linienverbreiterung durch Kontakt mit gasförmigem Sauerstoff beobachtet werden, wie man eigentlich für Oberflächenzentren erwarten sollte. Der Grund hierfür kann an der bereits außerordentlich großen Linienbreite der Signale liegen. Entsprechend der im anschließenden Teil der Diskussion erfolgenden Interpretation der B-D-Umwandlung dürfte das Ausbleiben der Linienverbreiterung jedoch auch dadurch zu erklären sein, daß eine oberflächliche Sauerstoff-Chemisorptionsschicht die B/D-Zentren gegen den Gasraum abschirmt (vgl.S.84).

Die Linienbreite von A hingegen vergrößert sich deutlich, wenn man die Proben mit einer O_2 -Atmosphäre in Berührung bringt. Sie verringert sich, wenn man den Probenraum wieder evakuiert. Da zusätzlich die relative Intensität von A mit dem Dispersionsgrad des Kupferoxids auf einem Träger steigt, kann man davon ausgehen, daß auch dieses Zentrum an der Oberfläche liegt (vgl./20,21/).

3. Redoxverhalten der Zentren A,B/D und C

Das reversible Verschwinden und Wiederentstehen der Signale B/D während der Durchführung von Redoxzyklen, das unabhängig von der Art des Reduktionsmittels oder der Benutzung von Luft oder reinem Sauerstoff bei der Oxydation ist, steht entweder im Zusammenhang mit dem Redoxverhalten der mit ihnen verknüpften Cu-O-Phase oder demjenigen der Zentren selbst.

Die Bedingungen, unter denen sich die B/D-Zentren bilden, lassen darauf schließen, daß diese Zentren im reduzierten Zustand eine deutlich größere Sauerstoffaffinität besitzen als die massive Kupferphase. Dazu sei an die folgenden

Ergebnisse erinnert:

- (1) Auf Seite 65 wurde geschildert, daß B auf einer reduzierten Probe durch reine Wasser-Behandlung entsteht. Wie in einem späteren Teil dieser Arbeit noch ausführlich diskutiert werden wird (s.S.114), muß diese Tatsache durch eine Oxydation mit Sauerstoff erklärt werden.

Obwohl nach der Abschätzung auf S.116 unter diesen Umständen eine begrenzte Anzahl von Cu-Atomen im Gleichgewicht oxydiert werden kann, dürfte das Eintreten einer merklichen Volumenoxydation von der Hand zu weisen sein. Dagegen spricht das Fehlen jeglicher Leitfähigkeitsänderung während eines langen Beobachtungszeitraums.

- (2) Ein noch eindringlicherer Beweis gründet auf der Beobachtung, daß sich B in völlig analoger Weise durch eine Alkoholatmosphäre bei 500°C erzeugen läßt. In diesem Fall ist eine Volumenoxydation der Kupfer-Phase ausgeschlossen, da sich Kupferoxid, wie die Leitfähigkeitsmessungen zeigen (vgl.S.64), offensichtlich unter gleichen Reaktionsbedingungen vollständig reduzieren läßt.
- (3) Eine weitere Bestätigung bedeutet die große Intensitätsstabilität einer durch Alkohol-Oxydation entstandenen B-Linie gegenüber Tempern im Vakuum bei 700°C. Da festgestellt werden konnte (s.S.90), daß unter diesen Bedingungen zwischen Oberfläche und Volumen der Cu-O-Phase ein sich schnell einstellendes Sauerstoffgleichgewicht besteht, sollte man bei einer vergleichbaren Sauerstoffaffinität von B-Zentren und Cu-Atomen einen Sauerstoffaustausch und damit ein Verschwinden von B erwarten.
- (4) Die überaus große Sauerstoffaffinität drückt sich bei der Reduktion von Gemischproben auch darin aus, daß B bei nicht zu hohen H_2 -Drucken erst am Ende der Volumenreduktion verschwindet, obwohl inzwischen von

mehreren Autoren bestätigt wurde, daß bei der Reduktion von CuO oberflächlich gleich metallisches Kupfer entsteht (vg.S.13).⁺

Die Tatsache, daß durch H₂O- oder Alkoholoxydation von reduzierten Gemischproben keine Volumenreaktion stattfindet, erklärt auch die auf S.65 beschriebene Beobachtung, daß ein dabei entstandenes B-Signal schon durch milde Reduktionsbedingungen in sehr kurzer Zeit wieder zum Verschwinden gebracht werden kann.

Das oben mit der großen Sauerstoffaffinität begründete Verschwinden von B quasi erst nach Vollendung der Volumenreaktion ist sicherlich auch der Grund für den Unterschied im Verhalten des Extremalabstands von B/D in den Abbildungen 12,25. In ihm spiegelt sich nur die Tatsache, daß die Volumenreaktion bei den Gemischproben einen recht langen Zeitraum im Vergleich zu der Oberflächenreaktion in Anspruch nimmt, während man bei geträgerten Proben beide Bereiche kaum voneinander trennen kann.

Ein völlig anderes Bild ergibt sich für das Redoxverhalten des sog. "Zentrums" D.

Die zum Verständnis der B⁺D⁺Umwandlung entscheidenden Messungen wurden an reinem Aluminiumoxid ausgeführt. Bei diesen Proben zeigte sich nämlich, daß die Linienformveränderungen allein durch eine Adsorption bzw. Desorption von Sauerstoff hervorgerufen werden. Anders ausgedrückt heißt dieses, daß sich die D-Form ausbildet, wenn sich eine O₂-Adsorptions- (oder Chemisorptions-) schicht an der Al₂O₃-Oberfläche und damit in unmittelbarer Nachbarschaft der

⁺ In diesem Zusammenhang muß an die LEED-Messungen von ERTL /18/ erinnert werden, die u.a. ergaben, daß auf einer (110)-Cu-Einkristallfläche chemisorbierter Sauerstoff bis mindestens 400°C nicht durch Wasserstoff entfernt werden kann.

B/D-Zentren befindet, während ohne diese die B-Form beobachtet wird.

Die bei Al_2O_3 - und CuO -Proben weitgehend identische Linienform von B/D mit allen ihren charakteristischen Eigenschaften legt den Versuch nahe, diese Vorstellung auch auf die B/D-Zentren auf dem Kupferoxid anzuwenden.

Hierbei taucht sofort die Frage auf, warum das Evakuieren des Probenraums im Falle des CuO keinen Einfluß auf D besitzt. Dieses läßt sich jedoch leicht erklären, wenn man berücksichtigt, daß sich bei der Kupferoxydation bei nicht zu hohen Temperaturen ein oberflächlicher Sauerstoffüberschuß bildet, der in der Kupferphase durch Kupferleerstellen kompensiert wird /5/. Bereits bei Zimmertemperatur und 0.25 Torr O_2 überschreitet die Sauerstoffchemisorption beträchtlich eine Monoschicht /9/. Dieser Sauerstoff ist außerordentlich fest an die Oberfläche gebunden und läßt sich kaum bei hohen Temperaturen durch Evakuieren desorbieren /18,46, 47/. Das Verschwinden dieser Schicht wird erst durch den Einbau des Sauerstoffs in das Kupfergitter erreicht /5,18,46/.

Wenn die Ausbildung eines solchen fest chemisorbierten Sauerstoffüberschusses an der Oberfläche durch das Entstehen von Kupferleerstellen im Kupfer - also einem Volumendiffusionsschritt - kompensiert wird, ist es verständlich, daß das Entstehen der D-Linienform eine sehr enge Korrelation mit dem Beginn der Volumenoxydation der Kupferphase zeigt (vgl. S. 59).

Ein Hauptproblem bei der Interpretation des Redoxverhaltens der B-D-Zentren besteht bei der Deutung der Tatsache, daß sich die Intensität der entsprechenden Linie auf Grund der Durchführung eines ersten Redoxzyklus entscheidend vergrößert. Dieser Effekt hat seine Ursache nicht nur in topografischen Veränderungen (z.B. dem sog. Aufräumen, s.S.13) und der Vergrößerung der Oberfläche der Cu-O-Phase als Folge der Wasserstoffreduktion. In ganz entsprechender Weise - wenn auch nicht in der gleichen Größenordnung - ändert sich

nämlich die Intensität der B/D-Linie nach einer Reduktion mit Kohlenmonoxid, einer Behandlung, die sicher nicht die Oberfläche der Cu-Phase vergrößern dürfte. Dieser Effekt tritt unabhängig vom Reduktionsmittel auf und ist deshalb weniger an die Art als vielmehr allein an die Tatsache der Reduktion gebunden.

Die geringe Intensität der Linien vor dem ersten Redoxzyklus und vor allem das Verschwinden von D durch Sintern im oxydierten Zustand im Vakuum oder in Luft sind deutliche Hinweise darauf, daß fehlstellenarmes, stöchiometrisches CuO, wenn überhaupt, so eine nur äußerst geringe Intensität von B und D zuläßt.

Die beiden Zentren stehen entweder mit einer unvollständigen Oxydation in Zusammenhang oder sind mit oberflächennahen Fehlstellen der Cu-O-Phase verbunden.

Beides trifft auf die bei der Oxydation von Cu bei relativ tiefen Temperaturen entstehenden Cu-Leerstellen zu, deren Wichtigkeit für den Oxydationsvorgang zum ersten-Mal von DÜNWALD und WAGNER erkannt wurde.

Inwieweit eine direkte Verknüpfung der B/D-Zentren gerade mit diesen Fehlstellen existiert, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Es steht jedenfalls fest, daß sie in ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Meßergebnissen steht. Dieses zeigt sich besonders deutlich in dem nun anschließenden Teil der Diskussion. Aus diesem Grund wird zunächst versuchsweise von einer solchen Hypothese ausgegangen. Weitere Überlegungen zu dieser Frage folgen dann auf Seite 109 ff..

Damit ist eine noch relativ allgemeine Formulierung des in dieser Arbeit benutzten Modells für die B/D-Zentren gegeben. Sie reicht jedoch aus, um die meisten Experimente zu verstehen. Erst im letzten Teil der Diskussion wird eine weitere Präzisierung dieses Bildes versucht werden.

Zuletzt seien noch einmal die wichtigsten Eigenschaften der B/D-Zentren aufgezählt, die bisher erarbeitet wurden. Danach liegen die B/D-Zentren bei den geträgerten Proben

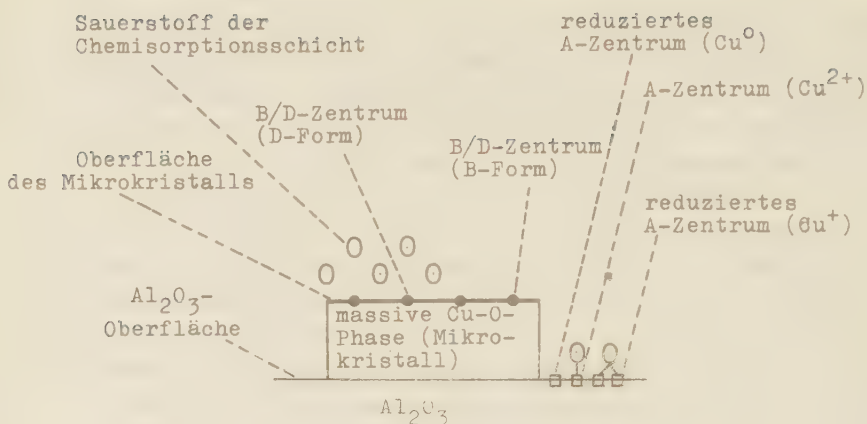


Abb. 29: Schematische Darstellung des Modells der Cu-O-Phasen

angezu ausschließlich an der Oberfläche der Cu-O-Phase, mit der verglichen sie eine deutlich größere Sauerstoffaffinität besitzen. Ihr Entstehen wird mit den bei der Oxydation in der Oberflächenschicht erzeugten Fehlstellen in Verbindung gebracht. Die Umwandlung der Linienform von B in D hängt direkt mit der Ausbildung einer leerstellen-kompensierten O_2 -Chemisorptionsschicht auf der Oberfläche und damit dem Beginn der Volumenoxydation der Kupferphase zusammen.

Dieses Modell wird in Abb.29 in einer Schnittzeichnung mit dem Schnitt senkrecht zur Al_2O_3 -Oberfläche schematisch veranschaulicht. Mit einer ähnlichen Darstellung wird im Folgenden häufig versucht werden, die oft komplizierten Zusammenhänge im Redoxverhalten der verschiedenen Zentren und der Cu-O-Phase zu verdeutlichen. Dabei wird in Kauf genommen, daß die sehr groben Schemata einige Einzelheiten fehlerhaft wiedergeben.

Zur zeichnerischen Vereinfachung stehe nur der horizon-

tale Teil des in der Abbildung dargestellten Kupfermikrokristalls in direktem Kontakt mit der Atmosphäre. Dies gilt für alle derartigen Abbildungen.

4. Redoxeigenschaften der Cu-O-Phase

Von entscheidender Bedeutung für die Beurteilung der in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse ist die Berücksichtigung der i.a. dynamischen Reaktionsbedingungen während der Experimente. Dieses spiegelt sich einerseits in der unterschiedlichen Einstellung der Reaktionsparameter wie Druck und Temperatur innerhalb der Probe, was z.B. zum Hindurchwandern von Reaktionszonen durch die Probe im Mikrowellenresonanzhohlraum führen kann und wahrscheinlich die Erklärung einiger, nur bei raschen Reaktionen auftretender Effekte bei den Leitfähigkeitsmessungen ist. Auf der anderen Seite führen schnell verlaufende Reaktionen zur intermediären Ausbildung von inhomogenen Oxydationszuständen zwischen den verschiedenen Cu-O-Phasen an der Trägoberfläche, bzw. auch innerhalb einer einzelnen Phase. Beide Fälle werden eine wichtige Rolle bei der nun folgenden Interpretation des Redoxverhaltens der ESR-Zentren spielen.

a. Unvollständige Oxydation bei Zimmertemperatur

Ein Beispiel für die erste der beiden Möglichkeiten der Ausbildung inhomogener Oxydationszustände bietet die Oxydation von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben in Luft bei Zimmertemperatur. Selbst unter diesen Reaktionsbedingungen entsteht A innerhalb kurzer Zeit mit nahezu maximaler Intensität. Dieser Sachverhalt ist damit zu erklären, daß die A-Zentren an der Oberfläche liegen und kein Diffusionsschritt mit einer i.a. hohen Aktivierungsenergie zu ihrer Oxydation nötig

ist. Die Lage dieser Zentren an der Grenzfläche Festkörper-Gasraum wird durch den deutlichen Verbreiterungseffekt durch gasförmigen Sauerstoff bestätigt.

Obwohl auch die B/D-Zentren an der Oberfläche liegen, findet bei ihnen, wenn überhaupt meßbar, eine nur äußerst langsame Reaktion mit Sauerstoff statt. Da diese Zentren, wie die Ergebnisse bei ca. 500°C zeigen, eine deutlich höhere Sauerstoffaffinität als A besitzen (s.S.82), erfordert ihre Bildung offensichtlich eine Aktivierungsenergie. Worauf diese Aktivierungsenergie begründet ist, kann an Hand der hier vorgelegten Ergebnisse nicht mit Sicherheit gesagt werden. Auf Grund der engen Verbindung zwischen diesen Zentren mit der Volumenphase des massiven Kupfers erscheint es sinnvoll, sie weniger mit der Bildung des paramagnetischen Zentrums als vielmehr mit den Redoxeigenschaften des Kupfers in Beziehung zu bringen.

Auch die Oxydation von Kupferkristallen ist nämlich ein mit einer Aktivierungsenergie verbundener Vorgang, der bei Zimmertemperatur außerordentlich langsam verläuft /46/. Wahrscheinlich ist zum Entstehen von B/D eine bestimmte Beweglichkeit der Oberflächenatome notwendig. Hierbei ist nicht nur an einen Volumendiffusionsschritt gedacht. Evtl. handelt es sich auch nur um eine durch die O_2 -Chemisorption erfolgende Umstrukturierung der Kupferoberfläche, etwa in dem Sinne, wie sie ERTL /18/ zur Interpretation seiner LEED-Messungen der Sauerstoffadsorption an der (110)-Fläche von Kupfereinkristallen annimmt. Dabei läßt das stark unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Kristallflächen es durchaus möglich erscheinen, daß die Zentren B/D an eine bestimmte Kristallfläche gebunden sind. Die von JENNINGS und STONE /46/ mit ungefähr 7 kcal/Mol angegebene Aktivierungsenergie für den Einbau des Sauerstoffs führt erst bei $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ innerhalb von ca. einer Stunde zu meßbaren Effekten, was recht gut mit der Bildung von B/D übereinstimmt.

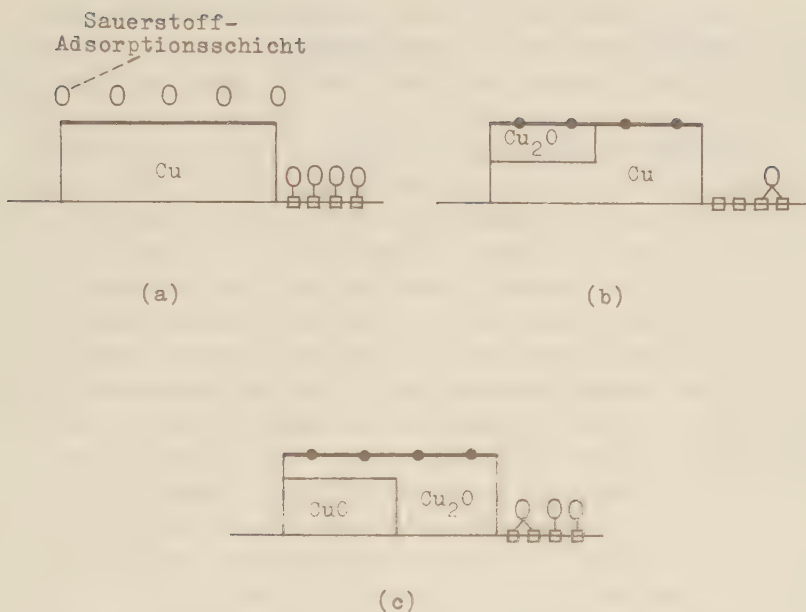


Abb. 30: Schematische Darstellung der Cu-O-Phase

- (a) nach der Oxydation bei Zimmertemperatur;
 - (b) nach Tempern im Vakuum bei 700°C; Oxydationsgrad der Cu-O-Phase niedriger als derjenige von Cu₂O;
 - (c) nach Tempern im Vakuum bei 700°C; Oxydationsgrad der Cu-O-Phase höher als derjenige von Cu₂O;
- zur Definition der einzelnen Symbole s. Abb. 29.

Hochheizen einer bei Zimmertemperatur oxydierten Probe läßt die Intensität von A deutlich schneller als dem Curie-Weiss-Gesetz entsprechend abnehmen. Bei genügend hohen Temperaturen verschwindet A völlig und ist auch bei Zimmertemperatur nicht mehr zu erkennen (vgl. Abb. 14). Da das Signal A von einem Cu²⁺-Zentrum herrührt /20,21,23/ und

bei einer vollständig oxydierten Probe dem Curie-Weiss-Gesetz gehorcht, kann dieses Verhalten nur mit einer Reduktion der entsprechenden Cu^{2+} -Ionen zu Cu^+ oder Cu^0 erklärt werden. Anders ausgedrückt heißt das, daß die in der A-Phase vorliegenden CuO -Moleküle einen Teil ihres Sauerstoffs irreversibel verlieren und zwar offensichtlich an Zentren mit einer größeren Sauerstoffaffinität. Dieser Vorgang zeigt, daß durch die Oxydation bei Zimmertemperatur Cu-O -Phasen mit verschiedenen Oxydationsgraden entstehen und setzt bei höheren Temperaturen eine Beweglichkeit auch des bereits in einer chemischen Bindung vorliegenden Sauerstoffs voraus. Eine solche Beweglichkeit einer Sauerstoffspezies auf der Kupferphase wird auch von GARNER /9/ beschrieben. Sie ist wahrscheinlich auch der Grund für die von BRL beobachtete Verschärfung der durch geordnete Sauerstoffadsorption hervorgerufenen, zunächst diffusen LEED-Beugungsreflexe durch Tempern bei 200°C im Hochvakuum /18,36/.

Jetzt besitzt man mit Hilfe der Elektronenspinresonanz eine Möglichkeit, die Einstellung des Sauerstoffgleichgewichts nicht nur an der Oberfläche, sondern auch innerhalb der Cu-O -Phase direkt zu untersuchen.

Der hier beschriebene Vorgang - Oxydation bei Zimmertemperatur und anschließendes Hochheizen im Vakuum - läßt sich noch einige Male wiederholen (vgl. Abb. 15), wobei jedesmal eine begrenzte Menge Sauerstoff dem Cu-O -System zugeführt wird. Nach einigen derartigen Zyklen, deren Anzahl natürlich von dem Kupfergehalt der Probe abhängt, läßt sich A nicht mehr völlig zum Verschwinden bringen. Dieses liegt an dem langsam ansteigenden Oxydationsgrad der Cu -Phase über denjenigen von stöchiometrischem Cu_2O (vgl. Abb. 30c). Auf diese Weise kann man nicht nur sehr anschaulich die Einstellung eines Sauerstoffgleichgewichts verfolgen, sondern besitzt in der durch Tempern im Vakuum nicht mehr beeinflussbaren Intensität von Signal A eine Möglichkeit, die Höhe des Oxydationszustandes der Cu-O -Phase abzuschätzen.

* In Abb. 30a,b wird versucht, diese Verhältnisse zu veranschaulichen.

Zur Aufnahme des von den A-Zentren herstammenden Sauerstoffs kommen das in Mikrokristallen vorliegende Kupfer und in noch stärkerem Maße die B-Zentren in Frage. Wahrscheinlich wird auch ein geringer Teil von der Al_2O_3 -Oberfläche verbraucht. Tatsächlich beobachtet man bei höheren Temperaturen das Entstehen eines recht intensiven B-Signals. Es läßt sich allerdings nicht sagen, ob die Bildung eines großen Teils der B-Zentren auf den Sauerstoff zurückzuführen ist, der von den A-Zentren stammt. Es ist nämlich anzunehmen, daß auch auf der Volumenphase des Kupfers ein Teil des Sauerstoffs gegenüber Evakuieren irreversibel adsorbiert bleibt und dann bei höheren Temperaturen zum O_2 -Gleichgewicht beiträgt. Dieses ist nicht auszuschließen, obwohl der durch Evakuieren erreichte, nahezu vollständige Rückgang der durch Sauerstoffadsorption bei Zimmertemperatur entstandenen Leitfähigkeitsänderung (s.S. 57) eine fast quantitative Sauerstoffdesorption anzuzeigen scheint. Ein Beispiel für gegenteiliges Verhalten gibt SMITH /10/ bei Leitfähigkeitsmessungen an Cu_2O , wo 75% der durch O_2 -Adsorption bei 157°C hervorgerufenen Leitfähigkeitsänderungen durch Evakuieren wieder rückgängig gemacht werden konnten, obwohl nur 5% des Sauerstoffs desorbierten. Allerdings erklärte der Autor die Diskrepanz durch einen Sauerstoffeinbauprozess, der bei den vorliegenden relativ kurzzeitigen Messungen bei Zimmertemperatur in größerem Umfang nicht stattfinden wird.

Das zunächst völlige Verschwinden von A durch die Einstellung des Sauerstoffgleichgewichts ist ein Beweis dafür, daß praktisch alle A-Zentren mit diesem Gleichgewicht verbunden sind. Dabei ist denkbar, daß sich dieses Gleichgewicht nur auf die Cu-Phase beschränkt, was gleichzeitig jedoch impliziert, daß alle A-Zentren direkt mit massivem Cu verbunden sind. In diesem Fall könnte die Einstellung des Gleichgewichts sowohl durch eine Beweglichkeit von Sauerstoff als auch durch Cu-Leerstellendiffusion erklärt werden. Im zweiten Fall wäre die Sauerstoffbeweglichkeit auch

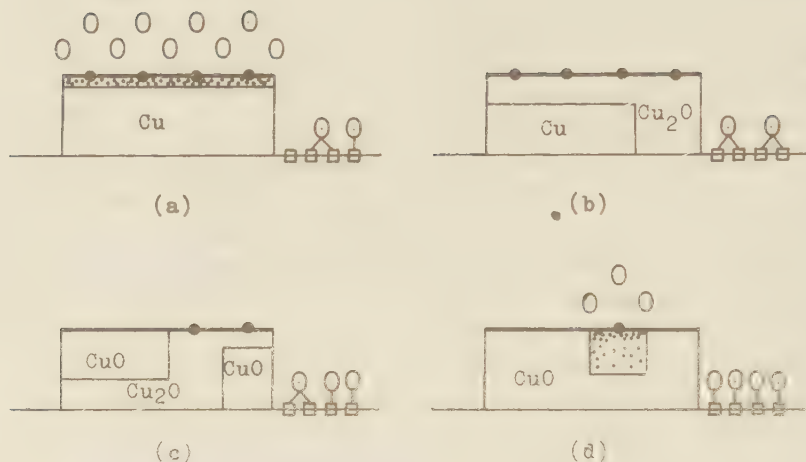


Abb. 31: Schematische Darstellung der Cu-O-Phasen einer $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe

- (a) nach kurzzeitiger Oxydation bei 500°C in Luft von einem Torr; D-Form der B/D-Linie;
- (b) nach anschließendem Tempern im Vakuum bei 700°C ; mittlerer Oxydationsgrad der Cu-O-Phase ist kleiner als derjenige von Cu_2O ; B-Form;
- (c) nach Tempern im Vakuum bei 700°C ; mittlerer Oxydationsgrad der Cu-O-Phase größer als derjenige von Cu_2O ; B-Form der B/D-Linie;
- (d) nach Tempern im Vakuum bei 700°C ; der Oxydationsgrad der Cu-O-Phase entspricht demjenigen von CuO; D-Form der B/D-Linie;

 = fehlstellenreiches CuO ;

zur Definition der anderen Symbole s. Abb. 29.

auf die Al_2O_3 -Oberfläche ausgedehnt, wobei die A-Zentren, die mit Sicherheit direkt mit der Aluminiumoxidoberfläche verbunden sind, auch völlig getrennt von der massiven Cu-Phase auftreten können. Wegen der nur relativ geringen Korrelation des Redoxverhaltens von Volumenphase und A-Zentren wird hier die zweite Möglichkeit vorgezogen.

b. Unvollständige Oxydation bei 500°C

Da die Aufbringung der zur Bildung von B/D notwendigen Aktivierungsenergie während der Oxydation bei ca. 500°C und nicht zu hohen Luftdrücken offensichtlich kein geschwindigkeitsbestimmender Schritt mehr ist, bietet sich bei diesen Temperaturen ein völlig anderes Bild. Nun entsteht nämlich B/D als ESK-Zentrum mit der weitaus größten Sauerstoffaffinität bei deutlich geringeren Sauerstoffdrücken als A. Bei Beginn einer solchen Oxydation bei einem beispielsweise hohen Luftdruck und mehreren Torr bildet sich innerhalb weniger Minuten D mit maximaler Intensität aus und bleibt dann, solange die Proben temperatur nicht weit über 500°C erhöht wird, sowohl im Vakuum als auch beim Übergang zum Atmosphärenluftdruck mehr als zwei Stunden unverändert (s. Abb. 16). Wie man durch Vergleich mit den Leitfähigkeitsmessungen sieht, muß man davon ausgehen, daß D mit dem Beginn der Volumenreaktion entsteht und dann während der ganzen anschließenden Oxydation weder Intensität noch Linienform innerhalb der Meßgenauigkeit ändert. Da dabei der mittlere Oxydationsgrad der Probe über Cu_2C zu dem von CuO anwächst, wobei sich z.B. zwischenzeitlich die Konzentration von Kupferleerstellen an der Oberfläche und damit auch die Dicke der O_2 -Chemisorptionsschicht wesentlich geändert haben müssen /5,9,28/, kann man die gleichbleibende Linienform von D als Zeichen einer bemerkenswert geringen Empfindlichkeit der B/D-Zentren gegenüber Änderungen innerhalb der Cu-O-Oberfläche ansehen. Daß dieses zweifellos eine charakteristische Eigenschaft der

B/D-Zentren ist, erkennt man auch an der Tatsache, daß die B/D-Linienform weitgehend unabhängig von den Proben selbst (z.B. bei reinem Al_2O_3 und reinem CuO) und den Reaktionsbedingungen ist.

Im Falle der schnellen Oxydation bei hohen Temperaturen dürfte der Grund dafür jedoch auch in der sofort auf die Kupferoberfläche aufwachsenden fehlstellenreichen CuO -Schicht liegen, so daß während der anschließenden Volumen-oxydation die Umgebung der B/D-Zentren nahezu unverändert bleibt (vgl. Abb. 31a).

O'KEEFE vermutete bei der Interpretation seiner Suszeptibilitätsmessungen am Cu-O -System, daß sich nur bei sehr niedrigen Sauerstoffdrücken und genügend dünnen Oxidschichten auf dem Cu vorzugsweise Cu_2O bildet, während bei höheren Drücken gleich CuO an der Oberfläche entsteht, obwohl im Innern durchaus noch massives Cu vorliegen kann. Die vorzeitige Bildung von CuO ist offenbar immer dann der Fall, wenn der Oxydationsvorgang zum CuO an der Oberfläche schneller verläuft als die Diffusion von Cu -Leerstellen ins Innere des unverbrauchten Kupfers.

Während sich durch Oxydation bei Zimmertemperatur Cu -Phasen mit unterschiedlichem Oxydationsgrad bildeten, wobei wahrscheinlich keine Volumen-oxydation der massiven Kupfermikrokristalle stattfand, werden im Falle der schnellen Oxydation bei hohen Temperaturen auch innerhalb der massiven Kupferphase Bereiche mit unterschiedlichen Oxydationsgraden entstehen. Tempern bei 700°C anschließend an eine nur sehr kurzzeitige Oxydation läßt wieder die B-Form erscheinen. Wegen der starken Bindung der O_2 -Chemisorptionschicht an der Kupferoberfläche handelt es sich hier sicherlich nicht allein um eine reine Sauerstoffdesorption (vgl. S.97). Hierfür ist offensichtlich ein völlig gleichartiges Phänomen verantwortlich, wie schon bei der unvollständigen Oxydation bei Zimmertemperatur beobachtet wurde, nämlich die Einstellung eines Oxydationsgleichgewichts innerhalb der gesamten Cu-O -Phase. Dabei wandern aus dem

oberflächlich gebildeten, fehlstellenreichen CuO Cu-Leerstellen in die zunächst noch vorhandene Kupferphase ab. Nach ausreichend langer Zeit bleibt neben einem Rest metallischen Kupfers nur noch stöchiometrisches, weitgehend fehlstellenfreies Cu₂O zurück /5/.

Zusammen mit diesem Ausgleichsprozeß innerhalb der massiven Cu-O-Phase baut sich auch der Sauerstoffüberschuß an der Oberfläche ab. Dies erfolgt wahrscheinlich nur geringfügig durch Desorption, hauptsächlich aber durch Einbau in das Cu-O-System. Gleichzeitig verschwindet auch eine gemeinsam mit D entstandene Andeutung von Signal A (s. Abb. 31b).

Läßt man nach einer solchen Temperbehandlung auf die Probe Sauerstoff einwirken, dann bildet sich sofort wieder die oberflächliche CuO-Phase und die fehlstellenkompensierte O₂-Chemisorptionsschicht, was sich anschaulich in der B-D-Umwandlung spiegelt.

Sowohl während des Temperns als auch bei der Reoxydation ändert sich nicht die Intensität der B/D-Linie⁺.

In diesem Zusammenhang sei die Beobachtung anderer Autoren erwähnt /5,46/, daß Tempern im Vakuum bei unvollständig oxydierten Proben mit einem Restgehalt an metallischem Kupfer zu einer vollständigen Reaktivierung der Kupferoberfläche bzgl. der Sauerstoffaufnahme führt.

Bei den ESR-Messungen besteht die Reaktivierung darin, daß D durch Tempern im Vakuum wieder völlig in B umgewandelt wird, so daß bei einer weiteren Sauerstoffzugabe unter denselben Bedingungen mit der gleichen Geschwindigkeit wieder die D-Form entsteht.

Zuletzt sei noch einmal darauf hingewiesen, daß das bisher im Zusammenhang mit der Oxydation bei hohen Tempera-

⁺ Dieses gilt nur, wenn der Sintereffekt 2. Art (s.S.102) vorher bereits abgeschlossen war.

turen Gesagte nur für einen mittleren Oxydationszustand der Cu-O-Phase gilt, der geringer ist als derjenige von stöchiometrischem Cu_2O .

Mit jeder Sauerstoffzugabe erhöht sich natürlich der Oxydationszustand der Cu-O-Phase und verringert sich der nach dem Tempern zurückbleibende Rest an metallischem Kupfer. Ab einem mittleren Oxydationsgrad, der wahrscheinlich ungefähr demjenigen von stöchiometrischem Cu_2O entspricht, läßt sich A auch nach langem Tempern bei 700°C nicht mehr zum Verschwinden bringen. Gleichzeitig kann sich wegen des Fehlens einer metallischen Kupferphase nicht mehr alles CuO in Cu_2O zurückverwandeln, sondern es entstehen neben stöchiometrischem Cu_2O nun auch Keime von fehlerstellenfreiem CuO /5/, die sich mit jedem weiteren Zyklus vergrößern. Das Gleiche gilt natürlich auch für die Oberfläche der massiven Phase, wo das Ausheilen des CuO zugleich auch zur Vernichtung der an diesen Stellen lokalisierten B/D-Zentren führt (s. Abb. 31c). Ein solcher Vorgang läßt sich tatsächlich an Hand der ESR-Experimente erkennen, wo B/D. anders als bei einem sehr niedrigen mittleren Oxydationszustand der Cu-O-Phase, durch Tempern an Intensität verliert, und D auch bei einer anschließenden Sauerstoffzugabe nicht mehr mit der maximalen Intensität entsteht. Mit jedem folgenden derartigen Zyklus verringert sich weiter irreversibel die Intensität von B/D, bis sich dieses anfänglich so intensive Signal nicht mehr erkennen läßt.

Parallel zu der irreversiblen Intensitätsverminderung wandelt sich D durch Tempern bei 700°C im Vakuum nicht mehr vollständig in B um, sondern behält bei hohen Oxydationszuständen sogar weitgehend seine charakteristische Form. Dieser Effekt ist sicherlich damit zu erklären, daß der Sauerstoff der noch vorhandenen Chemisorptionsschicht beim Tempern weder in die Volumenphase eingebaut noch desorbiert werden kann, solange die mit ihm verbundenen Fehlerstellen an der Oberfläche der Cu-O-Phase noch existieren (s. Abb. 31 d). Dieses ist also zugleich auch ein Hinweis für die

Annahme auf S.94, daß der chemisorbierte Sauerstoff bei 700°C kaum desorbiert, sondern hauptsächlich in die Volumenphase hineindiffundiert.

Obwohl das Verhalten der ESR-Signale in erstaunlich anschaulicher Weise das Redoxverhalten der Cu-O-Phase spiegelt, erscheint eine Eigenschaft im Zusammenhang mit dem hier benutzten Interpretationsmodell zunächst unerwartet. Hiermit ist die große Intensitätsstabilität von B/D bei hohen Temperaturen gemeint.

Noch bei 500°C erhält man weder im Vakuum noch in Luft innerhalb von zwei Stunden bei geträgerten Proben (ähnlich auch bei Gemischproben!) eine deutlich meßbare Intensitätsveränderung von D. Auf der anderen Seite beobachtet O'KEEFE /5/ bei massiven und geträgerten (allerdings mit vergleichsweise hoher Cu-Konzentration) Cu-Proben schon nach vier Stunden im Vakuum bei 200°C ein eindeutiges Ausheilen der fehlstellenreichen Volumenphase. Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei den Suszeptibilitätsmessungen /3,38/ Volumeneffekte bestimmt wurden, während sich die ESR-Zentren ausschließlich an der Oberfläche befinden. Sicherlich bildet sich auch bei den in dieser Arbeit benutzten Gemischproben durch einstündiges Tempern in Luft im Innern des massiven Kupferoxids eine antiferromagnetische, fehlstellenarme Phase. Dieses braucht jedoch nicht für die direkten Oberflächenschichten zu gelten, in denen bekanntlich deutlich größere Gitterabstände vorherrschen können als im Innern. Evtl. spielt auch der außerordentlich fest chemisorbierte oberflächliche Sauerstoff eine stabilisierende Rolle. Die große Intensitätsstabilität von D zeigt gleichzeitig, daß ein sehr großer kinetischer Unterschied zwischen dem Diffusionsvorgang, der in einer Sauerstoffatmosphäre zur Fortführung der Oxydation notwendig ist, und demjenigen besteht, der nach Abbruch einer Oxydation durch Evakuieren zum Abbau der oberflächlichen CuO-Schicht führt. Die gleiche Argumentation gilt auch für die Diffusionsschritte, die nach nahezu vollständiger Oxydation bei 500°C

beim Ausheilen der fehlstellenreichen CuO-Oberflächenschicht stattfinden.

Zum Verständnis dieses Sachverhalts kann die Überlegung beitragen, daß der sich unter den jeweiligen Oxydationsbedingungen einstellende Sauerstoff- bzw. Cu-Leerstellengradient innerhalb der Cu-O-Phase für die Diffusionsgeschwindigkeiten eine wichtige Rolle spielt.

Durch Evakuieren wird die Nachlieferung des O_2 beendet, und ein geringer Teil des oberflächlichen Sauerstoffs desorbiert. An der CuO/Cu-Grenzschicht wird sich der Sauerstoffgradient allmählich durch Einbau verringern. Gleichzeitig löst sich teilweise die elektrische Doppelschicht auf, die nach JENNINGS und STONE /46/ einen wesentlichen Motor für die Diffusion darstellt.

Es ist also zu erwarten, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten, die von diesem Gradienten abhängen, geringer werden, evtl. in einem Umfang, der die Stabilisierung der oberflächlichen Fehlstellenkonzentration erklärt.

Zu ähnlichen Verhältnissen wird auch das Verschwinden des Sauerstoffgradienten bei Vervollständigung der Oxydation führen.

Interessant ist in diesem Zusammenhang die Tatsache, daß Diffusionsvorgänge, die innerhalb von 120 Minuten bei 500°C nicht meßbar bleiben, bereits bei 600°C deutlich zu verfolgen sind und bei 700°C innerhalb von 15 Minuten zu sehr starken Effekten führen. Bei allen Sinterexperimenten, unabhängig vom jeweiligen Oxydationszustand der Proben, scheint das Gebiet um 600°C eine "Temperaturscheide" zu sein, was evtl. in irgendeiner Weise mit dem plötzlichen Verschwinden von B/D bei dieser Temperatur zusammenhängt (s.S.27).

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verhältnissen führt die Oxydation bei genügend niedrigen Sauerstoffdrücken nicht zu einer O_2 -Chemisorptionsschicht auf der Kupfer-volumenphase. Dieses ist daran zu erkennen, daß sich zunächst relativ zügig das Signal B bildet, dann aber über

sehr lange Zeit (mindestens zwei Stunden wurde beobachtet) die B-Linienform beibehielt. Damit ist sicherlich auch verbunden, daß keine CuO -Schicht auf der Oberfläche des metallischen Kupfers aufwächst.

Unter diesen Umständen verlief die Oxydation so langsam, daß aus zeitlichen Gründen zuletzt immer der O_2 -Druck erhöht wurde, um die Reaktion zu beschleunigen. Dieses galt auch für die Leitfähigkeitsmessungen an den Gemischproben, bei denen in angemessener Zeit unter diesen Bedingungen keine größeren Leitfähigkeitsänderungen festzustellen waren.

c. Reduktion

Die Verhältnisse bei der Reduktion wurden im Rahmen dieser Arbeit, verglichen mit denen bei der Oxydation, weit weniger untersucht.

Das wahrscheinlich mit einer O_2 -Chemisorptionsschicht an der Oberfläche von fehlstellenreichem CuO verbundene Signal D wandelt sich mit dem Beginn der Reduktion in B um. Dieses geschieht deutlich vor dem Einsetzen der größeren Leitfähigkeitsänderungen, die laut GARNER /9/ ihr Maximum dort besitzen, wo der Oxydationsgrad ungefähr dem des Cu_2O entspricht. Dieses Verhalten steht mit der Vorstellung im Einklang, daß B/D ein Oberflächenzentrum ist.

B als das Zentrum mit der größten Sauerstoffaffinität wird als letztes bei den höchsten Reduktionsgasdrücken reduziert. Inwieweit sich dieses Verhalten von B mit der von mehreren Autoren (s.S.13) bestätigten Vorstellung verbinden läßt, daß die Reduktion mit H_2 bzw. auch mit CO /9/ direkt über eine oberflächliche Bildung einer Kupferschicht vor sich geht, muß durch weitere Messungen genauer untersucht werden. Vielleicht ist hier die unterschiedlich starke Bindung von O_2 an die verschiedenen Kristallflächen von entscheidender Wichtigkeit /18/.

5. Sintern

Die Vorstellung von B/D als oberflächliche Zentren der Volumenphase des Cu-O-Systems läßt erwarten, daß ihre Eigenschaften Aufschluß über das Sintern von geträgertem und ungeträgertem Kupfer bzw. Kupferoxid geben können.

Sintern führt bei polykristallinen Substanzen i.a. zu einer Verminderung der Oberfläche, sei es durch die Bildung größerer Aggregate oder durch Ausheilen einer porösen oder fehlstellenreichen Struktur im Innern oder an der Oberfläche der Kristallite. Eine solche Reduzierung der Oberflächengröße sollte sich bei den Zentren B/D in einer irreversiblen Intensitätsverminderung äußern.

Während der ESR-Messungen im Zusammenhang mit den Sinterexperimenten stellte sich heraus, daß man zwischen zwei Effekten unterscheiden muß. Das Auftreten des ersten ("Sintereffekt 1. Art") konnte schon bei den Untersuchungen an unvollständig oxydierten Proben beobachtet werden. Dort war die durch Tempern im Vakuum erreichte Umwandlung der Linienform von D zu B zunächst gegenüber einer erneuten Sauerstoffzugabe völlig reversibel gewesen, wobei gleichzeitig die Anzahl der Zentren unverändert blieb. Erst bei höheren Oxydationszuständen verminderte sich die Intensität von B/D irreversibel. Dieses wurde damit erklärt, daß sich innerhalb der Cu-O-Phase Kristallite aus stöchiometrischem, fehlstellenarmem CuO bildeten (s.S. 96). Charakteristisch für diesen Vorgang ist jedoch, daß derselbe auf Grund der Durchführung eines weiteren Redoxzyklus mit Wasserstoff bei 500°C wieder völlig rückgängig gemacht werden kann. Diese Art von Reversibilität soll zur Definition des "Sintereffekts 1. Art" herangezogen werden (s. Abb. 30 f → g).

Bei dem derart gekennzeichneten Effekt kann man weiterhin zwei Sintervorgänge deutlich unterscheiden. Dieser ist einmal das Ausheilen derjenigen Fehlstellen ("Fehlstellensintern"), die mit der Bildung der B/D-Zentren verbunden sind.

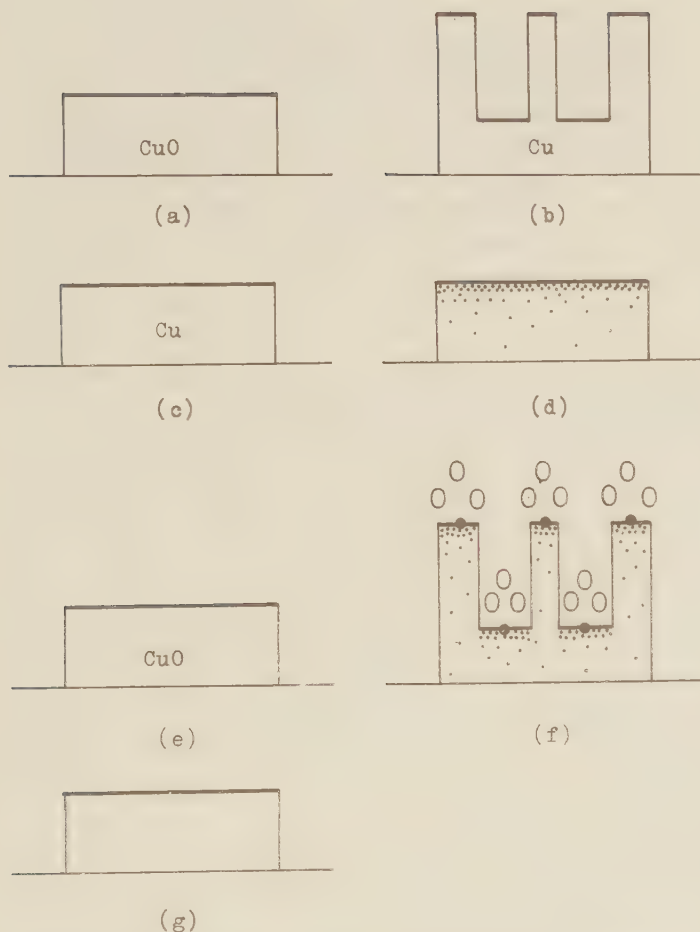


Abb. 32: Schematische Darstellung der Sintervorgänge innerhalb der massiven Cu-O-Phase einer CuO/Al₂O₃-Probe; die vom normalen Modell abweichende Form des Mikrokristalls in (b) und (f) soll die Oberflächenaufrauhung durch eine H₂-Reduktion beschreiben; die einzelnen Bilder entsprechen Zuständen der massiven Cu-O-Phase, die durch

folgende Temperbehandlungen entstehen:

- a→b: Reduktion mit H_2 bei $500^{\circ}C$;
- b→c: Tempern in H_2 bei $700^{\circ}C$, "Porensintern";
- c→d: Oxydation bei 500° in Luft;
- d→e: Tempern bei $700^{\circ}C$ in Luft, "Fehlstellensintern";
- e→f: Reduktion bei $500^{\circ}C$ in H_2 und anschließende Oxydation in Luft bei $500^{\circ}C$;
- f→g: Tempern bei $700^{\circ}C$ in Luft, "Sintereffekt 1. Art".

und das durch einen CO-Redoxzyklus rückgängig gemacht werden kann (s. Abb. 32 d→e). Parallel dazu verschwindet jedoch auch die durch H_2 -Reduktion bei mittleren Temperaturen hervorgerufene "Aufrauung" der Kupferoberfläche ("Porensintern"), die erst durch einen weiteren Redoxzyklus mit Wasserstoff neu entstehen kann (s. Abb. 32 b→c).

Während das Porensintern sowohl im Kupfernalloy als auch im CuO (Cu_2O) stattfinden kann, ist das oben definierte Fehlstellensintern auf den oxydierten Zustand beschränkt. Aus diesem Grund kann man eine Abschätzung des Umfangs der Porensinterung dadurch erreichen, daß man die Intensitäten von D einmal nach einer Reduktion bei $500^{\circ}C$ und einmal nach z.B. 60 Minuten in Wasserstoff bei $700^{\circ}C$ und anschließender Oxydation bei $500^{\circ}C$ vergleicht.

Sowohl das Poren- als auch das Fehlstellensintern erfordern nur Diffusionsvorgänge innerhalb der Cu-O-Phase.

Als "Sintereffekt 2. Art" seien Intensitätsverminderungen von B/D bezeichnet, die vollständig irreversibel auch gegenüber weiteren Redoxzyklen mit Wasserstoff sind. Über die Sintervorgänge, die diesen Effekt hervorrufen können, herrscht leider keine Klarheit. Hier seien nur einige Möglichkeiten hervorgehoben:

- (1) Sintern des Aluminiumoxidträgers, das durch Anwesenheit von Cu-Ionen beschleunigt wird /40/
- (2) Verbindungsbildung zwischen Al_2O_3 und CuO (Spinell-

bildung) /42/

- (3) Zusammenbacken zweier benachbarter Körner mit einem CuO/Al₂O₃-Berührungspunkt und Vergrößerung der Kontaktfläche bzw. Verringerung der CuO-Oberfläche
- (4) Diffusion von Kupfer über die Trägeroberfläche zur Bildung größerer Kupfer- bzw. CuO-Kristallite

Mit Hilfe dieser Begriffe können nun die in der Abb.17 dargestellten Sinterexperimente interpretiert werden. In dieser Abbildung wird mit der ersten Zeile die maximale Intensität von D vor jeder Sinterbehandlung angedeutet ("vor jeder Sinterbehandlung" sei hier speziell auf die Oberfläche bezogen und bedeutet, daß die Probe noch nie über 500°C erhitzt wurde). Der Intensitätsverlust dieser Linie während einer 60-minütigen Wasserstoffreduktion bei 700°C setzt sich aus zwei wesentlichen Anteilen zusammen. Einmal aus dem Sinterereffekt 2.Art, der sich in der Intensitätsdifferenz zwischen der ersten und vierten Zeile entnehmen läßt; zum anderen sieht man jedoch auch deutlich einen Einfluß der Porensinterung im Kupfermetall, die sich in der Intensitätsdifferenz der dritten und vierten Zeile spiegelt. Die in der fünften und sechsten Zeile dargestellte Intensitätsabnahme von D ist zum Teil auf Porensintern, im wesentlichen jedoch auf Fehlstellensintern zurückzuführen.

Da die B/D-Intensität Diffusionseffekte innerhalb der Cu-O-Phase widerspiegelt, kann man einen Einfluß der Kupferkonzentration bei den geträgerten Proben erwarten. Obwohl hierzu noch keine detaillierten Messungen durchgeführt wurden, deutet ein Ergebnis den zu erwartenden Trend an. Es wurde nämlich beobachtet, daß eine Probe mit einer im Vergleich zu derjenigen von Abb.17 geringen Kupferkonzentration auch eine geringere Porensinterung zeigte. Dieses dürfte weniger auf unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten als vielmehr auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß hier der Anteil der Porenfläche an der Gesamtoberfläche der Cu-O-Phase vergleichsweise gering ist.

Im Zusammenhang mit dem Sintereffekt 2. Art ist noch eine Tatsache zu vermerken, die in der Abb. 17 nicht klar zum Ausdruck kommt, jedoch einiges Licht auf die dabei eine wesentliche Rolle spielenden Diffusionseffekte wirft. Es stellt sich heraus, daß dieser Sintervorgang schon im Laufe einer Stunde bei 700°C nahezu vollständig beendet ist. Dieses Verhalten spricht dagegen, daß auf der Al_2O_3 -Oberfläche eine hohe Kupfer-Beweglichkeit besteht, die die Ausbildung größerer Kupferkristallite erlaubt. Aus dem gleichen Grund dürfte auch die Spinellbildung bei dem hier beobachteten Effekt keine wesentliche Rolle spielen. In beiden Fällen ist kaum eine so rasche Beendigung des Sinterns zu erwarten (vgl. auch das ähnliche Verhalten bei der Bildung von A bei Gemischproben, S. 106).

Bei der Beurteilung der hier geschilderten Ergebnisse muß man sich immer vor Augen halten, daß sie sich nur auf die Oberfläche der Cu-O-Phase beziehen. Eine Extrapolation auf die Volumenphase erfordert deshalb große Vorsicht. Die sehr geringe Beweglichkeit von Kupferatomen oder Ionen auf der Aluminiumoxidoberfläche, die sich in der schnellen Beendigung des Sintereffekts 2. Art ausdrückt, wurde von anderen Autoren bei Suszeptibilitätsmessungen bestätigt. So erhitzen JACOBSON und SELWOOD /38/ $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben 100 Stunden auf 550°C , ohne einen Hinweis auf Sinterung entdecken zu können. Mit diesem Ergebnis gelang den Autoren die Aussage, daß bei 550°C keine nennenswerte Vergrößerung der Kupferkristallite stattfindet, was sich nach den eigenen Messungen auch für Temperaturen bis 700°C sagen läßt.

Bei einem Vergleich von ESR-Experimenten mit Suszeptibilitätsmessungen muß berücksichtigt werden, daß die Sintereffekte 1. Art keinen wesentlichen Einfluß auf die Kupferkristallitgröße bei getragerten Proben besitzen und somit auch mit Hilfe dieser Meßmethode kaum erfaßt werden können. Die Sinterexperimente an den $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben deuten an, daß der Umfang der Porensinterung abhängig vom Kupfergehalt ist, so daß dieser Effekt bei Proben mit sehr geringem Kupfer-

gehalt kaum eine Rolle spielt.

Ganz anders verhält es sich bei Gemischproben, die eine vergleichsweise viel geringere Kupfer-Oberfläche /g Cu haben und deren durch Redoxzyklen mit Wasserstoff gebildete Poren einen wesentlich größeren Anteil an der Gesamtkupferoberfläche besitzen.

Durch Vergleich der dritten Zeile von Abb.17 mit der zweiten von Abb.19 erkennt man die durch Tempern im reduzierten Zustand bei Gemischproben stärker ausgeprägten Sintervorgänge. Der Unterschied der beiden D-Intensitäten ist nur zu einem Teil auf die in massiven Proben höhere Sintergeschwindigkeit zurückzuführen. Eine große Rolle spielt hierbei auch der oben erwähnte, im Vergleich zu den geträgerten Proben geringere Anteil der gegen Porensintern unabhängigen Kupferoberfläche. Dieses wird vor allem an dem nur geringen Intensitätszuwachs beim Übergang von der dritten zur vierten Zeile in Abb.19 deutlich. Anders als bei geträgerten Proben ist er nicht wesentlich größer als bei dem nachfolgenden Redoxzyklus. Hier wird unmittelbar klar, daß der Hauptanteil der Kupferoberfläche durch die Poren gebildet wird.

Die Tatsache, daß nach dem Sintern das Intensitätsmaximum von D erst nach mehreren Redoxzyklen mit Wasserstoff erreicht wird, steht im Einklang mit der Beobachtung von GARNER et al., daß bei ungeträgerten Kupferproben nach vier oder fünf Redoxzyklen mit H_2 die maximale Aktivität bzgl. der Sauerstoffaufnahme entsteht.

Wie bei den geträgerten Proben deutlich wird, bleiben die bei $700^\circ C$ beobachteten Diffusionsvorgänge im wesentlichen auf die CuO-Phase beschränkt. Aus diesem Grund ist die starke irreversible Intensitätsverminderung der Gemischproben infolge des Sintereffekts 2.Art zunächst erstaunlich. Hierbei dürfte eine Rolle spielen, daß bei der mechanischen Durchmischung von CuO und Al_2O_3 aneinanderhaftende CuO-Kristallite teilweise nicht getrennt wurden und dann durch Sintern zu einem größeren Kristall zusammenwachsen. Auch das Entstehen von Kontaktflächen zwischen CuO- und Al_2O_3 -

Körnern, das durch das sinterbedingte Auftreten von A bei Gemischproben bestätigt wird, liefert einen Beitrag zur Kupferoxid-Oberflächenverminderung.

Bei den Gemischproben kann die Bildung von Signal A nicht allein durch das Zusammenwachsen von CuO - und Al_2O_3 -Körnern erklärt werden. Da die Linie entsprechend den Ergebnissen an geträgerten Proben /20,21/ auf magnetisch weitgehend isolierte Cu^{2+} -Ionen zurückzuführen ist, zeugt sie von thermisch bedingten Dispersionserscheinungen und ist das Anzeichen für eine beschränkte Beweglichkeit der Cu^{2+} -Ionen bei 700°C auf der Al_2O_3 -Oberfläche. Die zunächst relativ leicht erfolgende Bildung von A, die auch bereits nach mehreren Redoxzyklen bei nur 500°C erfolgt, kommt ähnlich dem Sintereffekt 2. Art innerhalb von 45 Minuten bei 700°C bereits zum Stillstand. Der Grund hierfür dürfte darin zu suchen sein, daß dieser Sintervorgang nur über wenige bevorzugte Diffusionskanäle (z.B. Domänengrenzen /20/, Kristallversetzungen) erfolgen kann, die bald "verstopft" sind.

Wahrscheinlich ist auch die Intensitätszunahme von A bei geträgerten Proben nach mehrstündigem Sintern bei 900°C (s.S. 46) auf einen entsprechenden Prozeß zurückzuführen.

An Hand von Diagrammen in der Art von Abb.17,19 erhält man einen groben, qualitativen Überblick über das Sinterverhalten geträgerter $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben. Obwohl sich die Intensitätsveränderungen von D nahtlos in den Komplex der Sintervorstellungen einfügen, fehlen z.B. Bestätigungen des in diesem Kapitel beschriebenen Sachverhalts mit Hilfe von anderen Meßmethoden.

Einen Beitrag in dieser Richtung sollten die auf S.122 erwähnten NMR-Experimente liefern, die jedoch wegen zu großer Ungenauigkeit nicht ausgewertet werden konnten.

6. Einfluß der Kupferkonzentration

Ein wichtiger Hinweis für den Zusammenhang der Zentren B/D mit einer Kupferphase der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben ist die Abhängigkeit einiger ihrer Eigenschaften von der Kupferkonzentration. Neben dem gerade beschriebenen Porensintern muß man noch drei andere Effekte hier einordnen.

- (1) Wie auf Seite 68 beschrieben, gehört dazu die Sauerstoffaffinität der B-Zentren. Es ist anzunehmen, daß diese direkt mit der Dispersion der Cu-O-Phase bzw. mit der Aufweitung des Gitters der Cu-Mikrokristalle mit wachsender Kupferverdünnung verbunden ist. Eine solche kontinuierliche Dehnung des Gitters wurde von SELWOOD et al./2/ mit Hilfe von Suszeptibilitätsmessungen an der Veränderung der Weissischen Konstanten festgestellt. Vielleicht drückt sich in diesem Effekt ein durch die Vergrößerung der Kupfer-Gitterkonstanten erleichterter oberflächlicher Einbau des Sauerstoffs aus.
- (2) Größere Schwierigkeiten machte zu Beginn dieser Arbeit die Deutung der Beobachtung, daß sich D bei Proben mit sehr geringer Kupferkonzentration in einer Wasseratmosphäre wieder in B umwandelt. Den gleichen Vorgang erreicht man bei reinen Aluminiumoxidproben durch Evakuieren des Probenraums. Wenn man jedoch davon ausgeht, daß für die B-D-Umwandlung allein eine O_2 -Chemisorptionsschicht an der Oberfläche verantwortlich ist, gibt es eine sehr einfache Erklärung für dieses Verhalten. Bereits auf S. 84 wurde angenommen, daß sich in einer Sauerstoffatmosphäre an der Oberfläche der massiven Kupferphase ein fehlstellenkompensierter Sauerstoffüberschuß bildet, dessen Bindungseigenschaften zur Oberfläche sicherlich von der Fehlstellenkonzentration und über Polari-

sationseffekte von der Stärke der sich dabei ausbildenden elektrischen Doppelschicht /46/ abhängig sind. Hierbei dürfte sich kein ins Auge fallender Einfluß der Kupferkonzentration ergeben, solange die Ausdehnung dieser Raumladungs- bzw. Fehlstellenschicht innerhalb der Kupferphase noch deutlich geringer als die mittlere Mikrokristallgröße bleibt. Sobald beides jedoch in die gleiche Größenordnung kommt, wird die Raumladungsschicht in der Kupferphase durch die Dicke der Kupfer-Schicht begrenzt. Auf diese Weise entsteht bei sehr niedrigen Kupfer-Konzentrationen eine nur so schwach gebundene O_2 -Chemisorptionsschicht, daß sie entweder durch eine wasserbedingte Reduktion entfernt oder durch die hohe Konzentration der H_2O -Moleküle verdrängt wird. Bei reinem Aluminiumoxid findet ein derartiger Prozeß überhaupt nicht statt. Der für die B-D-Umwandlung verantwortliche Sauerstoff wird wahrscheinlich nur physikalisch adsorbiert und kann durch Evakuieren bei hohen Temperaturen leicht wieder entfernt werden.

- (3) Der Ursprung des auf S.44 geschilderten sog. Vakuum-effekts ist bisher noch weitgehend ungeklärt. Interessant ist die Beobachtung, daß man die Temperatursprünge von z.B. $400^{\circ}C$ auf $20^{\circ}C$ und wieder auf $400^{\circ}C$ beliebig schnell ausführen kann, ohne daß sich an dem Effekt etwas ändert. Voraussetzung dafür ist nur, daß die Probe genügend lange auf Zimmertemperatur bleibt. Wenn man die außerordentliche Stabilität der D-Linienform bei $500^{\circ}C$ im Vakuum berücksichtigt, zeigt dieses Verhalten, daß die D-B-Umwandlung nicht auf einen Einbau des in der Chemisorptionsschicht befindlichen Sauerstoffs, sondern auf eine Desorption zurückzuführen ist. Die Tatsache, daß dieser Effekt bei Gemischproben nicht auftritt, läßt vermuten, daß wieder eine von der Kupferkristallitgröße und diesmal auch von der Temperatur abhängige Begrenzung der Raumladungs-bzw. Fehl-

stellenschicht eine entscheidende Rolle spielt.

In Verbindung vor allem mit der letzten Erscheinung wird deutlich, daß zur Lösung einiger Probleme eine wesentlich größere Differenzierung des bisher zur Diskussion gestellten Modells bzw. eine genauere Kenntnis der verschiedenen elektronischen Zentren notwendig sind. Dieses soll begrenzt im anschließenden Kapitel erreicht werden,

7. Identifizierung der B/D-Zentren

Während der erste Teil der Diskussion sich darauf beschränkte, die Zentren B und D innerhalb der verschiedenen Kupferphasen zu lokalisieren, diente der zweite Teil vornehmlich der Untersuchung des Redox- und Sinterverhaltens der massiven Cu-O-Phase. Im nun folgenden dritten Teil soll versucht werden, Aufschlüsse über die den Zentren B und D zugrunde liegenden elektronischen Zentren bzw. paramagnetischen Spezies⁺ zu bekommen. Wie im ersten Teil wird auch hier das Verhalten der Zentren B und D gegenüber Veränderungen der Umgebung beobachtet. An Hand der Ergebnisse wird ein konkretes Bild der Zentren erarbeitet, das einen großen Teil ihrer Eigenschaften erklären kann.

Zunächst sei noch eine methodische Überlegung vorausgeschickt:

Die außerordentlich große Breite der Linien B/D und C macht bei der Diskussion ein quantitativ-analytisches Vorgehen, bei dem über eine experimentelle Bestimmung der Parameter eines geeigneten Spin-Hamilton-Operators Aussagen über die Art des elektronischen Zentrums und seiner Umgebung gewonnen werden, nahezu unmöglich.

Die konventionelle Form des effektiven Spin-Hamilton-Operators⁺ ist /57/

⁺ Hierbei wurden Terme weggelassen, die keinen Elektronenspinoperator enthalten, wie z.B. die Kernquadrupolwechselwirkung.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & (g_x S_x H_x + g_y S_y H_y + g_z S_z H_z) \\ & + D(S_z^2 - 1/3 \cdot S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \\ & + A_z I_z S_z + A_x I_x S_x + A_y I_y S_y \end{aligned}$$

Wenn man von der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite absieht und versucht, den z.B. für die Linie B/D adäquaten Spin-Hamilton-Operator zu finden, wird sofort verständlich, daß keiner der oben vorkommenden Parameter allein aus den Spektren zugänglich ist. Da jede Andeutung einer Aufspaltung bei der B/D-Linie fehlt, ist die Bestimmung der Parameter D, E, A_x , A_y und A_z nicht möglich. Trotz der deutlich erkennbaren Anisotropie der B-Linie läßt sich nur grob ein isotroper g-Faktor mit einer Genauigkeit abschätzen, die ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Anisotropie liegt.

wegen der großen Linienbreite und dem Fehlen einer Aufspaltung ist auch die Anwendung einer Pulvertheorie /5d/ ausgeschlossen, da dazu die konkrete Form und eine grobe Abschätzung der Parameter des Spin-Hamilton-Operators bekannt sein müßten. Erst dann kann man durch elektronenrechnerische Anpassung an das experimentell gefundene Spektrum die Parameter des Operators berechnen.

Die Temperaturabhängigkeit der Linienformen von B, D und C läßt sich wahrscheinlich nur durch einen sog. Narrowing-Effekt /57/ erklären. Dies bedeutet, daß man mit den aktuellen Parametern der beobachteten Linienform noch nicht die relevanten Größen des oben angegebenen Spin-Hamilton-Operators besitzt. Durch den Narrowing-Effekt werden abhängig von der Temperatur anisotrope Wechselwirkungen ausgemittelt, so daß z.B. die g-Faktoranisotropie teilweise verschwindet und die Linie im Grenzfall eine symmetrische Linienform mit einem isotropen g-Faktor bei $g=1/3(g_x+g_y+g_z)$ besitzt. Die zusätzliche Berücksichtigung dieses Sachverhalts liegt jenseits der derzeitigen Möglichkeiten der quantitativen Spektrenanalyse polykristalliner Substanzen /57/.

Auch die Bestimmung der Relaxationszeiten ist bei den Linien B/D und C nicht durchzuführen. Eine Abschätzung über den auf Relaxationsprozesse zurückzuführenden Teil der Linienbreite ist nicht möglich, da dieser wegen der nicht bekannten, überlagerten Anisotropieeffekte (z.B. g-Faktor-Anisotropie) nicht zugänglich ist. Ebenso konnten die Relaxationszeiten nicht mit Hilfe von Sättigungsexperimenten bestimmt werden, da sich bei keiner der beobachteten Linien Sättigungseinflüsse erkennen ließen.

Im bisherigen Teil der Diskussion wurden die Eigenschaften der B/D-Zentren und ihre Verbindung mit einer speziellen Phase des Cu-O-Systems untersucht. Der nun folgende Abschnitt wendet sich der Frage zu, wie man sich die Zentren selbst vorzustellen hat. Entscheidend hierfür ist die Beobachtung von B/D sowohl bei reinem Aluminiumoxid als auch bei reinen CuO- und Cu₂O-Proben. Diese Tatsache ist jedoch nur dann signifikant, wenn Verunreinigungen als Ursache der ESR-Signale ausgeschlossen werden können. Dabei sind die folgenden Arten von Verunreinigungen denkbar:

- (1) zufällige Verunreinigungen, die z.B. beim Umfüllen mit der Probe in Berührung kamen
- (2) von vornherein in den Ausgangsmaterialien vorhandene Verunreinigungen
- (3) Verunreinigungen, die während der Darstellung der geträgerten Proben entstehen
- (4) Verunreinigungen, die während der Redoxzyklen aus dem Gasraum mit den Proben in Kontakt kommen;
 - a. während der Reduktion,
 - b. während der Oxydation

Es fällt nicht schwer, alle diese Möglichkeiten von der Hand zu weisen. Die Begründungen für die verschiedenen Fälle werden wieder mit den oben angegebenen Zahlen gekennzeichnet.

- (1) Da die B/D-Linie bei je vier direkt in den Probenraum gefüllten CuO- und Al₂O₃-Proben verschiedener Provenienz gefunden wurde, können zufällige Verunreinigungen ausgeschlossen werden.

Damit ist erwiesen, daß die Existenz der B/D-Zentren weder spezifisch für die reine CuO -Phase noch für Al_2O_3 , jedoch auch nicht für die Phasengrenze zwischen Kupfer- und Aluminiumoxid ist.

- (2) Von vornherein vorhandene, innere Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien kommen als Ursache vor allem für den Fall der geträgerten $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben nicht in Frage. Dieses ergibt sich aus der u.U. sehr hohen Intensität der D-Linie, die in einem Beispiel mehr als 300% derjenigen von A ausmachte. Wenn man bedenkt, daß im Konzentrationsbereich um 1 Gew.-% Kupfer immerhin ungefähr zehn Prozent des Kupfers als A-Zentren vorliegen und daß das als Ausgangssubstanz benutzte Kupfermineral den Reinheitsgrad p.a. besaß, müßte eine zur Erklärung dienende Verunreinigung in einer nicht mehr sinnvollen Konzentration dem Kupfer beigemischt gewesen sein. Dieses gilt in gleicher Weise, wenn auch etwas weniger augenfällig, für das reine CuO - und Cu_2O -Pulver.

Ganz anders liegen die Intensitätsverhältnisse beim reinen Aluminiumoxid. Da jedoch davon ausgegangen wird, daß es sich auch hier um die gleiche paramagnetische Spezies handelt, kann nur ein indirekter Zusammenhang mit Verunreinigungen bestehen.

- (3) Weiterhin können die Zentren nicht mit solchen Verunreinigungen zusammenhängen, die bei der speziellen Art der Darstellung der geträgerten Proben entstehen, da auch kommerzielle, chemisch reine (p.a.) Substanzen (CuO), die auf völlig andere Art hergestellt wurden, die Linien in sehr hoher Intensität zeigen.
- (4) Als letzte Möglichkeit bleiben Verunreinigungen, die während der Redoxzyklen aus dem Gasraum mit den Proben in Kontakt kommen und auf der Oberfläche adsorbieren. Dieser Vorstellung widerspricht das völlige Fehlen einer Korrelation zwischen den Intensitäten der Linien und der Zeit, in der die betreffenden Reaktionsgase mit den Proben in Berührung waren.

- a. Im Zusammenhang mit der Reduktion ist zwar eine Abhängigkeit von der Reduktionsgeschwindigkeit nicht auszuschließen, mit Sicherheit aber eine solche von der Reduktionszeit.

Darüber hinaus ist das Entstehen der Zentren unabhängig von der Art des benutzten Reduktionsmittels (H_2 , CO, CH_5OH , Pyridin). Dabei sei noch einmal daran erinnert, daß im Falle der Reduktion mit mehrmals im Hochvakuum destillierten organischen Flüssigkeiten der gesamte Reaktionsraum einschließlich des Vorratraums für die Reduktionsmittel vor der Reaktion sorgfältig im Hochvakuum gereinigt wurde, so daß zufällige Verunreinigungen des Probenraumes in größerer Konzentration nicht mehr vorhanden sein könnten. Die bei einer solchen Reduktion sicherlich entstehenden kohlenstoffhaltigen Fragmente kommen als Signalursache auch nicht in Frage, da die Intensität von D im wesentlichen unabhängig davon ist, ob zuvor mit Wasserstoff oder beispielsweise mit Alkohol reduziert wurde.

Obwohl eine intensive Bildung von B und D eine Reduktion voraussetzt, dürfte damit erwiesen sein, daß die für diese Zentren verantwortliche Spezies nicht während der Reduktion mit den Proben in Berührung kommt.

- b. In ähnlicher Weise kann bei der Oxydation argumentiert werden. Hier ist zu beachten, daß B sowohl durch nachgereinigten Sauerstoff als auch im geschlossenen Vakuumsystem durch mehrfach im Hochvakuum destilliertes Wasser entsteht. Dazu kommt, daß man nahezu das gesamte Redox- und Sinterverhalten der B/D-Zentren nur äußerst schwierig durch Verunreinigungen erklären kann. Hierzu wären eine Unmenge von komplizierten und wenig wahrscheinlichen Hypothesen erforderlich.

Bei Berücksichtigung aller dieser Argumente kann man mit sehr großer Sicherheit annehmen, daß die Zentren B/D nicht auf Verunreinigungen zurückzuführen sind. Wahrscheinlich bleibt nur die - allerdings sehr naheliegende - Möglichkeit, daß die zur Bildung von B/D notwendige Spezies von vornherein bei jedem Redoxzyklus vorhanden ist. Dabei kommen allein noch Sauerstoff, Wasserstoff und ihre Verbindungen in Frage.

Obwohl die IR-Messungen zeigen, daß bei den angewandten Temperaturen um 500°C Hydroxylgruppen in relativ hoher Konzentration auf den geträgerten Proben existieren und daß es nahezu unmöglich ist, im Zusammenhang mit Aluminiumoxid völlig wasserfrei zu arbeiten, kann man Hydroxylgruppen als Ursache der Zentren weitgehend ausschließen.

Dieses gilt allein schon deshalb, weil diese Gruppen auf der Kupfer-Phase bei 500°C im Hochvakuum sicher nicht die gleiche Stabilität zeigen wie die Linie B/D. Zum anderen muß beachtet werden, daß schon ein Luftdruck von 1 Torr bei Proben mit wenig Kupfer innerhalb weniger Sekunden B/D entstehen läßt. In der gleichen Zeit bewirkt eine Wasseratmosphäre von ca. 20 Torr gerade den Beginn der B-Bildung. Außerdem wäre erstaunlich, daß man keinen nennenswerten Unterschied zwischen einer Reduktion mit H_2 und CO findet, da in einem der beiden Fälle Wasser entsteht.

Noch zwei weitere Argumente sprechen gegen eine maßgebliche Rolle von Hydroxylgruppen oder Wasser. Dieses ist einmal das aus den IR-Messungen hergeleitete Ergebnis, daß das Aufbringen von CuO auf Al_2O_3 keine qualitativen Veränderungen an den beobachteten Banden hervorruft und bei keiner dieser Banden ein Zusammenhang mit dem Redoxverhalten von B und D besteht.

Zum anderen war bei den ESR-Experimenten mit D_2O (s. S. 66) weder bei der Linienform und -lage noch bei der Temperatur des Verschwindens irgendein Unterschied zu einer entsprechenden Reaktion mit normalem Wasser festzustellen.

Wie die Hydroxylgruppen ist jedoch auch Sauerstoff Bestandteil aller zur Bildung von B/D benutzten "Oxydations-

mittel" (Luft, H_2O , Alkohol). Insbesondere scheint eine reine Sauerstoffspezies hervorragend geeignet, die Redox-eigenschaften der B/D-Zentren mit denen der mit ihnen korrelierten Cu-O-Phase in Verbindung zu bringen. Zusätzlich entsteht die Linie bei Proben mit geringer Kupfer-Konzentration bereits bei einem O_2 -Druck von weniger als 10^{-3} Torr. Von den wenigen hier noch in Frage kommenden chemisorbierten Substanzen kann man sich eigentlich nur bei einem Sauerstoffzentrum die in dem B/D-Signal bei sogar $500^\circ C$ zum Ausdruck kommende Bindungsstärke denken.

Schwierigkeiten macht allerdings die Vorstellung, daß bei $500^\circ C$ der O_2 -Partialdruck des Wassers ausreicht, um das Zentrum B zu bilden. Bei der Beurteilung dieses Sachverhalts darf jedoch nicht vergessen werden, daß B in reduziertem Zustand das ESR-Zentrum mit der größten Sauerstoffaffinität innerhalb der Cu-C-Phase ist. Interessant ist übrigens, daß sich B in H_2O -Atmosphäre erst bei weitaus höheren Temperaturen bildet als in Luft, was auf unterschiedliche geschwindigkeitsbestimmende Schritte der jeweiligen Reaktion hinweist.

Aus diesen Gründen wird vorläufig davon ausgegangen, daß es sich bei B um eine Sauerstoffspezies handelt. Es soll nun versucht werden, diese Vorstellung mit den Experimenten in Einklang zu bringen.

8. Verschiedenes

a. H_2O

In diesem Zusammenhang sind vor allem die Experimente mit Wasser interessant. Da das Entstehen von B als Bildung eines Sauerstoffzentrums an oder in der Oberfläche zu verstehen ist, muß auch die von einer Wasseratmosphäre herrührende Linie allein mit dem Sauerstoff des Wassermoleküls in Verbindung stehen. Es ist unwahrscheinlich, daß hier ein im Wasser gelöster, von der Vakuumdestillation nicht vollständige

entfernter Luftsauerstoffrest eine Rolle spielt. Ein Hinweis darauf ist die Analogie mit einer Alkoholatmosphäre, die offensichtlich bei 500°C entsprechend den Leitfähigkeitsmessungen die Cu-O-Phase vollständig zu reduzieren vermag. Die Experimente zeigen, daß der allein durch H_2O -Dissoziation entstehende geringe O_2 -Partialdruck jedoch ausreicht, um B in kurzer Zeit zu bilden.

Wenn auch dies ein Beweis dafür zu sein scheint, daß der Partialdruck des Sauerstoffs in adsorbiertem oder gasförmigem Wasser zur Bildung von B ausreicht, kann zunächst die Frage nicht beantwortet werden, ob zugleich die Oxydation einer oberflächennahen Kupferschicht vorliegen kann. Obwohl die hier betroffenen Eigenschaften des Wassers in einer Adsorptionsschicht weit von denen im Gasraum abweichen werden, seien zur Orientierung die O_2 -Zersetzungsdrucke der einzelnen Phasen bei 800°K angeführt /59/.

$$\begin{aligned}
 P_{\text{O}_2} &= 10^{-15} \text{ Atm in Cu}_2\text{O} \\
 &= 10^{-7} \text{ Atm in CuO} \\
 &= 10^{-10} \text{ Atm in gasförmigem H}_2\text{O beim Sättigungsdruck bei Zimmertemperatur}
 \end{aligned}$$

Eine Beurteilung der tatsächlichen Verhältnisse ist mit diesen Daten allein nicht möglich, da z.B. nicht bekannt ist, wie stark das Wasser auf der Kupferoberfläche adsorbiert, oder ob der zur Bildung der B-Zentren notwendige Sauerstoffdruck durch die Adsorptionsschicht oder die Gasphase bestimmt ist. Weiterhin besteht bzgl. des Umfangs der Reaktion die entscheidende Frage, ob der entstehende Wasserstoff auf der Oberfläche bleibt und die Reaktion bald zum Stillstand bringt oder desorbiert.

An Hand der oben genannten Daten ist es jedenfalls durchaus möglich, daß sich oberflächlich eine sauerstoffhaltige Kupferschicht bildet.

Das Fehlen jeglicher Leitfähigkeitsänderungen innerhalb einer Stunde sowie das im Vergleich zu einer vollständigen Oxyda-

tion blitzartige Verschwinden von B durch Wasserstoffzugabe sind Anzeichen dafür, daß man kaum von einer Volumen-oxydation sprechen kann.

Nach den obigen Sauerstoffzersetzungsdrukken scheint eine Oxydation zu CuO durch Wasser nicht möglich. Es wäre im Gegenteil eine Reduktion des CuO zu erwarten. Die ESR-Messungen bestätigen, daß sich die höhere Oxydationsstufe des Kupfers nicht bildet. Reduktionsähnliche Erscheinungen wurden durch Wasser jedoch nur bei CuO/Al₂O₃-Proben mit geringem Kupfergehalt beobachtet (s.S. 68). Bei Proben mit hohem Kupfergehalt war dieser Effekt nicht zu erkennen, so daß man annehmen muß, daß bei ihnen der zur B/D-Umwandlung notwendige Sauerstoff fester gebunden ist bzw. die oberflächlich stärker ausgebildete Sauerstoffschicht die Reaktion schon zeitig zum Stillstand bringt.

b. Alkohole, Pyridin, Mercaptan

Wie die ESR-Experimente zeigen, besitzen Alkohole bei hohen Temperaturen (500°C) sowohl eine starke Reduktionsfähigkeit als auch eine dem Wasser ähnliche Oxydationswirkung.

Das Reduktionsvermögen ist dabei nicht allein auf die Alkohole beschränkt, sondern dürfte bei vielen organischen Substanzen zu finden sein. Unter Einwirkung sehr hoher Temperaturen entstehen dort bei Anwesenheit von Sauerstoff Kohlenoxide, Wasser und andere Restprodukte, teilweise auch noch Wasserstoff. Welche Vorgänge auch im speziellen Fall abspielen und welche Reaktionsprodukte jeweils entstehen, ist i.a. nicht genau bekannt /60,61/.

Die Reaktion der Alkohole allein am Al₂O₃-Träger würde ausreichen, um die Reduktionswirkung zu erklären. Aluminiumoxid gehört wie das CuO zu den Dehydrierungskatalysatoren. GREENLER /62/ konnte zeigen, daß Methyl- bzw. Äthylalkohol an der Al₂O₃-Oberfläche Formiat- bzw. Acetatradikale bilden. Bei dieser Reaktion entsteht bei Temperaturen bis ca. 280°C u.a. Wasserstoff, während bei mehr als 280°C das Oberflächen-

formiat nahezu vollständig in CO und H₂O zerfällt /63/. HAIR /61/ konnte während der Chemisorption von Alkoholen auf Al₂O₃ das Entstehen von gasförmigem Wasserstoff nachweisen.

Da bei reinem CuO die Reduktion mit Alkohol durchaus vergleichbar verläuft wie bei geträgerten Proben, und da dieses Verhalten bei allen verwandten organischen Flüssigkeiten gefunden wurde, scheint bei den hohen Temperaturen weniger der spezielle Katalysator oder die Struktur der organischen Substanz als vielmehr die Reaktionstemperatur entscheidend für den Mechanismus zu sein.

Das mit Hilfe der ESR-Messungen festgestellte Fehlen einer Aktivierung der Kupferoberfläche durch Reduktion mit organischen Substanzen ist ein Hinweis darauf, daß bei 500°C nicht Wasserstoff, sondern die Oxydation des Kohlenstoffs die Reduktionswirkung hervorruft ($C \rightarrow CO \rightarrow CO_2$). Die starke Abhängigkeit der verschiedenen möglichen Reaktionsmechanismen (vgl. HAIR /61/) von der Reaktionstemperatur ist dafür verantwortlich, daß die sich einstellenden Partialdrücke und offenbar auch die Art des Reduktionsmittels (CO oder H₂) mit der Temperatur ändern können. Deshalb ist es nicht verwunderlich, daß Isopropanol zwar bei 500°C Kupferoxid vollständig reduziert, während sich diese Phase bei 300°C wahrscheinlich mit einem Oxydationsgrad zwischen CuO und Cu₂O stabilisiert (s.S. 64). Bei der niedrigen Temperatur entsteht aus Isopropanol im wesentlichen Aceton /3/, jedoch auch höhersiedende Produkte. Anders als bei der Volumenphase zeigt die relativ rasch erfolgende D-B-Umwandlung bzw. Reduktion von A-Zentren an, daß der Oxydationsgrad der Oberfläche niedriger sein dürfte als derjenige im Katalysatorinneren. Dieser Unterschied ist sicherlich darauf zurückzuführen, daß der Partialdruck des Reduktionsmittels zu gering für eine Volumenreaktion ist, da die dazu notwendigen Diffusionsschritte bei dieser Temperatur rasch genug verlaufen, wie Reaktionen mit CO und H₂ bei 300°C zeigen.

Pyridin, C_5H_5N , ist eine stickstoffhaltige aromatische Base, die entweder mit Lewis-Säurezentren oder sauren Protonen reagieren kann, um einen Koordinationskomplex bzw. ein Pyridiniumion zu bilden. In beiden Fällen verläuft die Wechselwirkung über das mit dem Stickstoff verbundene einsame Elektronenpaar /61/.

Falls der Sauerstoff des B-Zentrums an den gleichen Zentren chemisorbiert wie Pyridin, dann sollte man erwarten, daß Pyridin in hoher Konzentration diesen Sauerstoff verdrängen kann. Da eine Pyridinatmosphäre bei genügend hohen Temperaturen zwar D durch Reduktion in B umwandelte und A zum Verschwinden brachte, jedoch innerhalb von 60 Minuten bei Temperaturen von 20 bis $450^{\circ}C$ die Intensität von B nur unmeßbar gering beeinflusste, kann man einen solchen Austausch innerhalb der Beobachtungszeit ausschließen.

Es ist verständlich, daß Pyridin als sauerstoffreies Molekül bei einer reduzierten Probe kein Signal B erzeugen kann.

Um die Wichtigkeit des Sauerstoffs bei der B-Bildung noch einmal zu unterstreichen, wurde auch eine Reduktion mit Propylmercaptan durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß Mercaptan, im Gegensatz zu Alkohol und Pyridin, innerhalb kurzer Zeit die B-Linie zum Verschwinden bringt. Inwieweit es sich dabei um eine Reduktion oder einen durch die hohe Mercaptankonzentration hervorgerufenen Austausch der Sauerstoffzentren handelt, läßt sich ohne gleichzeitige Anwendung anderer Meßmethoden nicht sagen.

Ähnlich dem Pyridin kann Propylmercaptan nicht die Linie b erzeugen, da der dazu notwendige Sauerstoff fehlt.

9. Elektronenspinresonanz an oberflächlichem Sauerstoff

Da in der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen wird, daß es sich bei den B/D-Zentren um eine an Fehlstellen gebundene Sauerstoffspezies handelt, erhebt sich die Frage,

ob eine Beziehung zu den ESR-Untersuchungen an chemisorbiertem Sauerstoff bei anderen oxidischen Systemen besteht. Dazu sei ein kurzer Überblick über die bisher vorliegenden Ergebnisse gegeben.

Während der letzten Jahre konnte in mehreren Untersuchungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz gezeigt werden, daß die Sauerstoff-Adsorption an partiell reduzierten (TiO_2 , SnO_2 , ZnO) oder bestrahlten (MgO , Zeolit) Oxiden zur Bildung verschiedener, von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängiger, paramagnetischer Zentren führt. Dabei wurden ESR-Signale von O_2^- bei Titanoxid /64,65,66,67/, bei ZnO /68,69,70,71,72/, bei $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ /73/, bei MgO /72/ oder bei Zeoliten /74,75/, von O^- bei TiO_2 /65,67/, bei ZnO /76, 71/ oder bei $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ /73/, von O_2 bei ZnO /71,76/, von O_2^+ bei TiO_2 /66/ und sogar von O_3^- bei ZnO /77/ nachgewiesen.

Die in den verschiedenen Arbeiten beschriebenen Linien sind i.a. anisotrop und besitzen g-Faktoren relativ nahe dem des freien Elektrons. Häufig, vor allem im Falle des O_2^- , konnten drei g-Faktoren bestimmt werden. Wegen des g-Faktors und vor allem der Breite der Linien kann man ausschließen, daß es die gleichen Zentren sind, die in der vorliegenden Arbeit beschrieben werden.

Da anzunehmen ist, daß es sich bei B/I um eine Sauerstoffspezies handelt, werden die abweichenden Eigenschaften von G und B/D auf Unterschiede in den Bindungsverhältnissen und der umgebenden Kristallfelder zurückzuführen sein. Für die auffallend große Linienbreite kommen mehrere Ursachen in Frage. Eine naheliegende Erklärung wäre eine sehr kurze Relaxationszeit. Da einige der Sauerstoffzentren einen bahntarteten Grundzustand besitzen, kann diese Möglichkeit eine wesentliche Rolle spielen. Bei einem derartigen Grundzustand hängen die Linienparameter außerordentlich stark von der Größe der Wechselwirkung mit der Umgebung ab /ADRIAN, 58/, so daß durch die Inhomogenitäten der Katalysatoroberfläche hervorgerufene leichte Unterschiede der Bindungs-

verhältnisse von sonst äquivalenten Zentren einen großen Einfluß auf die g-Faktor-Anisotropie und die Linienbreite besitzen.

Weiterhin können Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle beim Entstehen der beobachteten großen Linienbreite spielen.

Die bei allen drei Linien gefundene charakteristische Linienverschmälerung mit steigender Temperatur läßt sich wahrscheinlich nur mit einem, dem sog. "Motional-Narrowing" /57/ ähnlichen, Verschmälerungseffekt erklären. Hierdurch werden die oben erwähnten anisotropen Wechselwirkungen ausgemittelt.

Für die Verschmälerung kommen zwei Vorgänge in Frage. Zum einen kann sie durch die Beweglichkeit der für die Linien verantwortlichen Elektronen (bzw. Defektelektronen), zum anderen durch die Beweglichkeit des Sauerstoffs selbst, sei es durch Schwingung, Rotation oder Diffusion hervorgerufen werden.

Im Hinblick auf die B-D-Umwandlung sei darauf hingewiesen, daß eine Chemisorptionsschicht natürlich von großem Einfluß auf die Beweglichkeit der B/D-Spezies und die sie umgebenden oberflächlichen Kristallfelder ist. Ebenso kann dadurch eine Delokalisierung der für die Linie verantwortlichen Elektronen oder Defektelektronen stattfinden. Beide Effekte können mit der Ausmittlung anisotroper Wechselwirkungen zusammenhängen.

Für das plötzliche Verschwinden der Linien in Abweichung von einem normalen Curie-Weiss-Verhalten bei 600°C gibt es keine einfache Erklärung. Der sehr schmale Temperaturbereich, auf den dieser Effekt beschränkt ist, könnte auf den Zusammenhang mit einem Phasenübergang hinweisen. Dies vor allem auch deshalb, weil dieser Bereich in der gleichen Größenordnung liegt wie die maximalen Temperaturschwankungen innerhalb des Probenrohrs. Er kann deshalb in Wirklichkeit noch wesentlich schärfer sein als beobachtet.

10. Anhang

Zuletzt seien noch einige Ergebnisse aufgezählt, die nur noch einen indirekten Zusammenhang mit dem eigentlichen Ziel dieser Arbeit besitzen.

- (1) Bei frisch mit Kupfernitratlösung imprägnierten Aluminiumoxidproben wurde die thermische Denitrrierung in situ mit Hilfe der ESR untersucht. Es stellte sich heraus, daß die vor der Denitrrierung auftretenden Linien sehr stark vom Wassergehalt der Nitratphase und damit von der Temperatur abhängen, bei der das Probenpulver getrocknet wurde. Bei Zimmertemperatur getrocknete Proben zeigten nur das Signal A, dessen Intensität sich durch die Denitrrierung nicht wesentlich änderte. Wurde die Trocknung bei 80°C vorgenommen, so trat zu A noch eine i.a. intensive, dem Kupfernitrat zugeordnete Linie hinzu, die dann während des Hochheizens zwischen 100 und 150°C verschwand. Eine Abschätzung der Intensität der Linien ergab, daß ein großer Teil der in Nitratform vorliegenden Cu^{2+} -Ionen mit keinem ESR-Signal verknüpft ist.

Während des Denitrrierens im Vakuum wurden spontane, unvollständige Reduktionen beobachtet.⁺

- (2) Reduktionen mit Kohlenmonoxid verliefen ähnlich wie diejenigen mit Wasserstoff oder Alkohol. Auffallend war nur, daß der zur B/D-Bildung erforderliche Mindestluftdruck sich nach einer CO-Reduktion deutlich erhöhte. Dies wird auf die Verminderung der durch H_2 -Reduktion erzeugten Oberflächenaufräuhung der Kupfermikrokristalle zurückgeführt.
- (3) Ausgehend von einer NMR-Untersuchung von O'REILLY und POOLE /78/ an $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren wurde erwartet,

⁺ Einen ähnlichen Effekt beschreiben JACOBSON und SELWOOD /38/ bei Suszeptibilitätsmessungen an $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben.

aus der Intensität der Al^{27} -Kernresonanzlinie von $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Proben Aufschlüsse über Sintereffekte und die Verteilung der Cu^{2+} -Ionen auf der Aluminiumoxidoberfläche zu erhalten. Wegen der zu geringen Empfindlichkeit der Meßapparatur und der nicht ausreichend genau zu reproduzierenden Dichte der in das Probenrohr gefüllten Substanz streuten die Ergebnisse zu stark, um ausgewertet werden zu können.

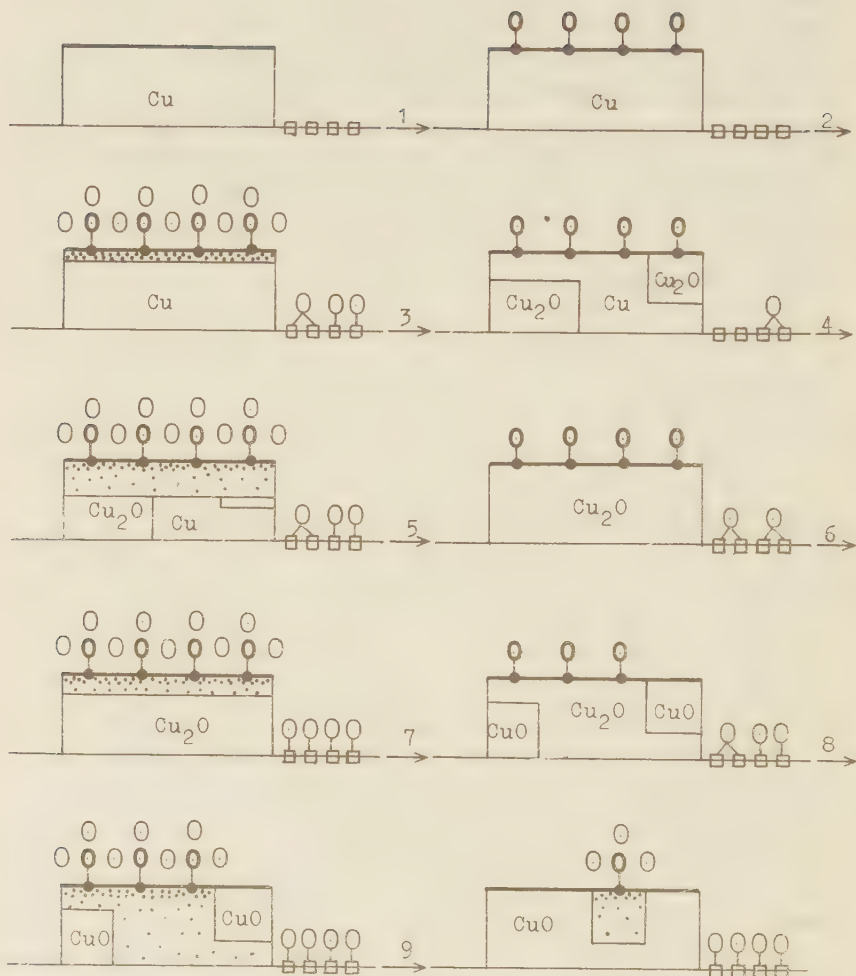


Abb. 33: Legende dazu s.u.

Legende zu Abb. 33:

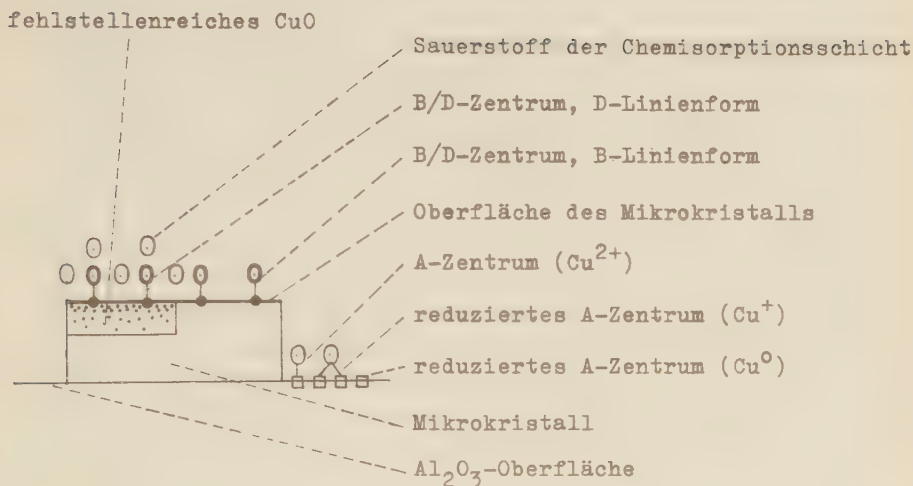


Abb. 33 soll das Redox- und Sinterverhalten der Cu-O-Phase veranschaulichen. Die durch Pfeile verbundenen einzelnen Bilder stellen schematisch den Schnitt durch einen Kupfermikrokristall auf der Al_2O_3 -Oberfläche dar. Zur zeichnerischen Vereinfachung sei nur der durch den breiten Strich gekennzeichnete Teil der Mikrokristalloberfläche direkt mit dem Gasraum verbunden. Die über den Pfeilen angegebenen Zahlen stehen stellvertretend für die unten aufgeführten Behandlungen der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe.

- 1 30 Minuten Wasseratmosphäre bei 500°C
- 2 kurzzeitige Oxydation bei 500°C in Luft(1Torr)
- 3 60 Minuten bei 700°C im Vakuum
- 4 kurzzeitige Oxydation bei 500°C in Luft(1 Torr)
- 5 60 Minuten bei 700°C im Vakuum
- 6 kurzzeitige Oxydation bei 500°C in Luft(1 Torr)
- 7 60 Minuten bei 700°C im Vakuum
- 8 60 Minuten bei 500°C in 760 Torr Luft
- 9 30 Minuten bei 700°C im Vakuum

V. Zusammenfassung

Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden an getragertem bzw. ungetragertem Kupferoxid Messungen mit Hilfe der Elektronenspinresonanz, der Mikrowellenleitfähigkeit, der Infrarotspektroskopie und der magnetischen Kernresonanz durchgeführt. Im Mittelpunkt des experimentellen Teils stand die gleichzeitige Beobachtung der ESR und der Mikrowellenleitfähigkeit während der Durchführung von Reduktionen und Reoxydationen und bei Reaktionen mit Wasser und verschiedenen organischen Flüssigkeiten. Dazu wurde eine Apparatur gebaut, die eine reproduzierbare Einstellung der Reaktionsgasdrücke im Bereich von ca. 10^{-5} bis 760 Torr und der Temperatur von -150 bis 700°C innerhalb des in den Mikrowellenhohlraumresonator ragenden Teils des Probenrohrs erlaubt.

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse konnte die Vorstellung der in einer vorangegangenen Arbeit beschriebenen paramagnetischen Zentren wesentlich erweitert und zum Teil korrigiert werden. Den sog. Linien B/D und C wurde eine auf der massiven Cu-O-Phase chemisorbierte und mit den bei der partiellen Oxydation von Kupfer an der Oberfläche entstehenden Fehlstellen verbundene Sauerstoffspezies zugeordnet. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, daß das A-Signal auf Cu^{2+} -Ionen zurückzuführen ist, die direkt mit der Al_2O_3 -Oberfläche verbunden sind.

Das Verhalten der Linien A und B/D ermöglichte die Beobachtung des Sauerstoffgleichgewichts innerhalb der Cu-O-Phasen und der Redoxeigenschaften der $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - und $(\text{CuO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ -Proben.

Die mit Hilfe der ESR während einer Oxydation zu unterscheidenden Vorgänge sind rein schematisch in der Abbildung 33 veranschaulicht.

- (1) Nach einer Reduktion bilden sich die B/D-Zentren in einer H_2O -Atmosphäre. (Sie können auch durch reinen

Sauerstoff bzw. Luft erzeugt werden.) In diesem Fall wird die reine B-Linienform beobachtet.

- (2) Während der anschließenden, nach kurzer Zeit abgebrochenen Oxydation mit Sauerstoff entsteht auf dem Kupfermetall fehlstellenreiches CuO und eine oberflächliche Sauerstoffchemisorptionsschicht, die die Umwandlung der B-Form der B/D-Linie in die D-Form bewirkt. Gleichzeitig entsteht ein großer Teil der oberflächlichen A-Zentren.
- (3) Durch Tempern bei 700°C stellt sich in kurzer Zeit ein Sauerstoffgleichgewicht ein. Bei einem niedrigen Oxydationsgrad bilden sich im Mikrokristall Bereiche aus fehlstellenfreiem Kupfer. Gleichzeitig verlieren die A-Zentren einen Teil ihres Sauerstoffs an die massive Phase. Zusätzlich verschwindet die Sauerstoffchemisorptionsschicht. Als Folge davon entsteht wieder die B-Form der B/D-Linie.
- (4) Hier gilt dasselbe wie unter Punkt (2) bereits beschrieben. Lediglich der Oxydationsgrad der Probe erhöht sich.
- (5) Durch Tempern bei 700°C laufen wieder dieselben Vorgänge ab wie bei (3). In der Abbildung wurde der Oxydationsgrad gerade so groß gewählt, daß die ganze metallische Phase verschwindet und nur stöchiometrisches Cu_2O zurückbleibt.
- (6) Es gilt wieder dasselbe wie unter (2) und (4).
- (7) Durch Tempern im Vakuum bei 700°C entstehen neben dem Cu_2O nun auch Keime von stöchiometrischem, fehlstellenfreiem CuO . An den Teilen der Oberfläche, an denen sich ausgeheiltes CuO befindet, verschwinden die B/D-Zentren. Entsprechend verliert die B/D-Linie an Intensität. Die A-Linie läßt sich nun nicht mehr vollständig zum Verschwinden bringen.
- (8,9) Nach einer vollständigen Oxydation bleibt die D-Form auch nach dem Tempern erhalten. Die B/D-Linie verliert im gleichen Umfang an Intensität, mit dem das

CuO ausheilt. Im Gegensatz dazu bleibt die Intensität von A beim Tempern unverändert.

In ähnlicher Weise konnte man durch Beobachtung der Intensität von B/D einigen Aufschluß über das Sintern der Proben erhalten. Es wurden völlig irreversible Sintervorgänge von denen unterschieden, die durch eine Reduktion mit Wasserstoff wieder rückgängig gemacht werden konnten. Im dem "Sintereffekt 1. Art" spiegeln sich die Sintereigenschaften der Cu-O-Phase. Dabei konnten das sog. Poren- und Fehlstellensintern getrennt voneinander beobachtet werden.

L i t e r a t u r

1. O'KEEFE, M., STONE, F.S.: J.Phys.Chem.Solids 23,261(1962)
2. SELWOOD, P.W.: Magnetochemistry 2nd edition (1965)
3. SELWOOD, P.W., DALLAS, N.S.: J.Am.Chem.Soc. 70,2145(1948)
4. CZANDERNA, A.W., WIEDER, H.: Mitteilung über: The
Magnetic Susceptibility of Partially Oxidized
Copper Films at 25°C
5. O'KEEFE, M., STONE, F.S.: Proc.Roy.Soc. 267A,501(1962)
6. BÖTTGER, O.: Ann. Physik(6) 10,232(1952)
STECKER, K.: Ann. Physik(7) 3,55(1959)
7. TOTH, R.S., KILKSON, R., TRIVICH, D.: J.Appl.Phys. 31,1117(1960)
8. O'KEEFE, M., MOORE, W.J.: J.Chem.Phys. 35,1324(1961)
9. GARNER, W.E., GRAY, T.J., STONE, F.S.: Proc.Roy.Soc.
(London) A197,294(1949)
10. SMITH, A.W.: J.Phys.Chem. 63,2013(1959)
SMITH, A.W.: Actes 2^{me} congr.int.Catalyse,
Paris 1960,S.1711
11. BLOEM, J.: Philips Res.Rep. 13,167(1958)
12. BLIZNAKOV, G., LAZAROV, D.: J.Catalysis 14,187(1969)
13. EROFEEV, B.V., NIKIFOROVA, N.V., URBANOVICH, I.I.,
DMITRIEVA, L.D.: 4th Int.Congr.Catalysis, Moscow
1968 (Reprint No.47)
14. MOOI, J., SELWOOD, P.W.: J.Am.Chem.Soc. 74,2461(1952)
15. GARNER, W.E., STONE, F.S., TILLEY, R.F.: Proc.Roy.
Soc.(London) A211,472(1952)
16. WIEDER, H., CZANDERNA, A.W.: J.Phys.Chem. 66,816(1962)
17. PIERRON, E.D., RASHKIN, J.A., ROTH, J.F.:
J.Catalysis 2,38(1967)
18. ERTL, G.: Surface Sci. 6,208(1967)
19. ERTL, G.: Surface Sci. 7,309(1967)
20. MATSUNAGA, Y.: Bull.Chem.Soc.Japan 34,1293(1961)
21. BERGER, P.A., ROTH, J.F.: J.Phys.Chem. 71,4307(1967)
22. EROFEEV, B.V., NIKIFOROVA, N.V., URBANOVICH, I.I.,
DMITRIEVA, L.D.: 4th Int.Congr.Catalysis, Moscow
1968 (Reprint No.47)

23. LUMBECK, H., VOITLÄNDER, J.: J.Catalysis 13, 117(1969)
LUMBECK, H.: Diplomarbeit, durchgeführt am Phys.Chem.
Institut der Universität, München 1967
24. NEWSOME, J.W., HEISER, H.W., RUSSEL, A.S., STUMPF, H.C.:
Alcoa Res.Lab.: Technical Paper N^o 10
THIBON, H.: Bull.soc.chim.France 1951, S.384
STUMPF, H.C., RUSSEL, A.S., NEWSOME, J.W., TUCKER, C.M.:
Ind.Eng.Chem. 42, 1398(1950)
DAY, M.K.B., HILL, V.J.: J.Phys.Chem. 57, 946(1953)
25. FRARY, F.C.: Ind.Eng.Chem. 38, 129(1946)
26. PERI, J.B.: J.Phys.Chem. 69, 211(1965)
PERI, J.B., HANNAN, R.B.: J.Phys.Chem. 64, 1526(1960)
27. FLOCKHART, J.D., SCOTT, I.A.N., PINK, R.C.:
Trans.Far.Soc. 62, 730(1966)
FLOCKHART, J.D., NACCACHE, C., SCOTT, I.A.N.,
PINK, R.C.: Chem.Comm. 11, 238(1965)
FLOCKHART, J.D., LEITH, I.R., PINK, R.C.:
Trans.Far.Soc. 65, 542(1969)
FLOCKHART, J.D., LEITH, I.R., PINK, R.C.:
Trans.Far.Soc. 66, 469(1970)
28. LUNS福德, J.H.: J.Catalysis 14, 379(1969)
29. PRIMET, M., CHE, M., NACCACHE, C., MATHIEU, M.V.,
IMELIK, B.: J.Chim.Phys. 67, 1629(1970)
30. BERGER, P.A., ROTH, J.F.: J.Catalysis 4, 717(1965)
31. PETCHERSKAYA, Y.J., KAZANSKY, V.B., VOEDVODSKY, V.V.;
Actes 2^e Congr.Catalyse, Paris 1960, S.2121
32. MONTAGNA, A.A., JOHNSON, D.P., HARE, C.R., WELLER, S.W.
J.Catalysis 16, 391(1970)
33. SANCIER, K.M., INAMI, S.H.: J.Catalysis 11, 135(1968)
34. KISELEV, A.V., UVAROV, A.V.: Surface Sci. 6, 399(1967)
35. BATTA, J.: J.Catalysis 1, 103(1962)
36. ANDERSON, J.S., GREENWOOD, N.H.: Proc.Roy.Soc.(London)
A215, 353(1952)
ZIRIN, M.H., TRIVICH, D.: J.Chem.Phys. 39, 870(1963)
37. LEE, E.H.: J.Catalysis 12, 314(1968)
SCHOLTEN, J.J.F., KONVALINKA, J.A.:
Trans.Faraday Soc. 65, 2465(1969) (1968)
VAN DEN HUL, H.J., LYKLEMA, J.: J.Am.Chem.Soc. 90, 3010

38. JACOBSON, P.E., SELWOOD, P.W.: J.Am.Chem.Soc.
76,2641(1954)
39. HIDALGO, P.J.: Diss. TH München 1964
40. SMOTHERS, W.J., REYNOLDS, H.J.: J.Am.Ceram.Soc.
37,588(1954)
41. KUCZYNSKI, G.C.: Plansee Proc. 4th Seminar(1961)166
42. STONE, F.S., TILLEY, R.J.D.: 5th Int.Symp. on the Re-
activity of Solids, München(1964),583
43. NOZAKI, F., SUKENO, T., KOBAYASHI, M., MORIKAWA, K.:
Kogyo Kagaku Zasshi(1965),1827
44. WOLBERG, A., ROTH, J.F.: J.Catalysis 15,250(1969)
45. DÜNWALD, H., WAGNER, C.: Z.Phys.Chem.B 22,212(1933)
46. JENNINGS, T.J., STONE, F.S.: Adv.Catalysis 2,441(1957)
47. VOGEL, H.H., ATKINS, L.T.: J.Catalysis 1,171(1962)
48. KWAN, T.: J. Research Inst.Catalysis, Hokaido Univ.
1,95(1949)
49. WIEDER, H., CZANDERNA, A.W.: J.Phys.Chem.
35,2259(1961)
50. SINGER, L.S., SMITH, W.H., WAGONER, G.:Rev.Sci.Instr.
36,213(1961)
51. MILLER, D.J., HANEMAN, D.: Surface Sci. 19,45(1970)
MILLER, D.J., HANEMAN, D.: Surface Sci. 24,639(1971)
52. SETAKA, M., SANCIER, K.M., KWAN, T.: J.Catalysis
16,44(1970)
53. FITZKY, H.G.: Photogr.Korr. 103,173(1967)
54. POOLE, C.P., Jr.: "Electron Spin Resonance", Wiley
(Interscience), New York, 1967
55. KNÖZINGER, H., STOLZ, H., BÜHL, H., CLEMENT, G.,
MEYE, W.: Chemie Ingenieur Technik 42,548(1970)
56. ERTL, G., RAU, P.: Surface Sci. 15,443(1969)
57. PAKE, G.E.: "Paramagnetic Resonance", W.A.Benjamin,
Inc., New York, 1962
58. ADRIAN, F.J.: J.Colloid.Interface Sci. 26,317(1968)
59. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, System
Nr. 60, Cu; Verlag Chemie, Weinheim, 1958

60. LITTLE, L.H.: "Infrared Spektra of Adsorbed Species",
Academic Press, London-New York, 1966
61. HAIR, M.L.: "Infrared Spectroscopy in Surface
Chemistry", Marcel Decker, Inc., New York, 1967
62. GREENLER, R.G.: J.Chem.Phys. 37,2094(1962)
63. HIROTA, K., FUEKI, K., SHINDO, K. NAKAI, Y.:
Bull.Chem.Soc.Japan 32,1261(1959)
SCHOLTEN, J.J.F., MARS, P., MENON, P.G.,
VAN HARDEVELD, R.: Proc. 3rd Int.Congr.Catalysis,
North Holland, Amsterdam(1965)881
64. KAZANSKY, V.B., NIKITINA, D.V., PARIISKY, G.B.,
KISELEV, V.F.: Dokl.Akad.Nauk., 151,369(1963)
65. CORNAZ, P.F., VAN HOOF, J.H.C., PLUIM, F.J.,
SCHUIT, G.C.A.: Disc.Far.Soc. 41,290(1966)
66. IYENGAR, R.D., CODELL, M., KARRA, J.S., TURKEVICH, J.:
J.Am.Chem.Soc. 88,5055(1966)
67. CHÉ, M., NACCACHE, C. IMELIK, B.: J.Chim.Phys.
65,1301(1968)
68. SETAKA, M., KWAN, T.: Bull.Chem.Soc.Japan
38,1414(1965)
69. BARANOV, E.V., Kholmogorov, V.E., TereNin, A.N.:
Dokl.Akad.Nauk. 146,125(1966)
70. KOKES, R.J.; Proc. 3rd Int.Congr.Catalysis(1965)484
71. FITSKY, H.G.: Photogr.Korr. 103,173(1967)
72. LUNSFORD, J.H., JAYNE, J.P.: J.Chem.Phys. 44,1487(1966)
73. SHVETS, V.A., VOROTINZEV, V.M., KAZANSKY, V.B.:
J.Catalysis 15, 214(1969)
74. WANG, K.M., LUNSFORD, J.H.: J.Phys.Chem. 74,1512(1970)
75. KASAI, P.H.: J.Chem.Phys. 43,3322(1965)
76. SANCIER, K.M.: J.Catalysis 5,314(1966)
77. SANCIER, K.M., FREUND, T.: J.Catalysis 3,293(1964)
78. O'REILLY, D.E., POOLE, C.P., Jr.: J.Phys.Chem.
67,1762(1963)

Lebenslauf

11. November 1939

Geburt in Essen

Eltern: Emil Lumbeck, Fabrikant

Grete Lumbeck, geb. Rauhaus

1946-50

Besuch der Volksschule in Allagen/Möhne

1950-59

Besuch des Städt. Neuspr. Gymnasiums Aue
in Wuppertal, dort

März 1959

Abitur

1959-60

12-monatiger Grundwehrdienst

SS 1960

Studienbeginn an der Universität Münster,
Physik

SS 1963

Vordiplomprüfung in Physik

WS 1963

Weiterführung des Studiums an der Univer-
sität München; 1965-1968 Durchführung der
Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Voitländer

16.4.1964

Eheschließung mit Barbara Wichmann

23.11.1966

Geburt der Tochter Heike Bettina

Februar 1968

Diplomprüfung in Physik

Seit Mai 1968

Bearbeitung des vorliegenden Themas bei
Prof. Dr. J. Voitländer

